

Umweltfreundliche, selbstvernetzende Silanlacke



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte
Dissertation
vorgelegt von
Dipl.-Ing. Sibylle Marie Luise Kutschera
aus Darmstadt

Referent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. G.P. Hellmann
Tag der Einreichung:	8. März 2013
Tag der mündlichen Prüfung:	13. Mai 2013

Darmstadt 2013

D17

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn danke ich dafür, dass er mir die Durchführung meiner Doktorarbeit am Deutschen Kunststoff-Institut ermöglicht hat.

Ich danke Herrn Dr. habil. G. P. Hellmann für die Betreuung meiner Arbeit und seiner Frau, Dr. E. Hellmann, für die vielfältige Unterstützung während meiner Promotion.

Der AiF danke ich für die finanzielle Unterstützung zweier Projekte, die einen großen Teil der vorliegenden Arbeit ausmachen.

Meinen Kollegen am Deutschen Kunststoff-Institut danke ich herzlich für die tolle Arbeitsatmosphäre und ihre große Hilfsbereitschaft. Besonders danke ich Herrn C. Brinkmann für die zahlreichen GPC-Messungen, Herrn K. Rode und Frau J. Beer für die MALDI-Untersuchungen, Frau N. El-Karazazi und Frau S. Mehlhase für die unermüdliche Arbeit am Ultramikrotom, Frau A. Weiss, Herrn M. Marchegiani, Herrn F. Bärmann, Herrn W. Mbi Etha und Herrn M. Meub für die Unterstützung im Labor.

Über das DKI hinaus möchte ich auch Herrn Dr. Meusinger und Herrn K. Runzheimer von der TU Darmstadt, sowie Herrn Dr. habil G. Brunklaus vom MPI für Polymerforschung in Mainz für die zeitraubenden NMR-Messungen danken.

Diese Arbeit wurde im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt und im Deutschen Kunststoff-Institut in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rehahn unter der wissenschaftlichen Anleitung von Dr. habil. G.P. Hellmann in der Zeit von Juni 2008 bis Mai 2012 durchgeführt.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Latexlacke	4
2.1	Verfilmung	4
2.2	Interpartikuläre Vernetzung	7
2.3	Organosilane	11
2.4	Polymerperlen	15
3	Latices	17
3.1	Emulsionspolymerisation	17
3.2	Latexsynthesen	20
4	Modellkinetiken von MPS	27
4.1	Reaktionen und Theorie	29
4.2	Siedendes THF	33
4.2.1	<i>GPC: Kondensationsrate</i>	34
4.2.2	<i>MALDI: Oligomere</i>	41
4.2.3	<i>¹H-NMR: Hydrolyse</i>	46
4.3	Raumtemperatur	48
4.4	²⁹ Si-NMR-Spektroskopie	54
5	Filme	56
5.1	Voraussagungen	56
5.2	Verfilmung	59
5.3	Morphologien	64
5.4	Grenzen	71
5.5	Medien	75
5.6	Fazit	77
6	Festigkeit und Zähigkeit	78
6.1	Prüfroutine	78
6.2	Zugdehnungskurven	80
6.3	Hysterese	85

7	Andere Organosilane	87
8	Vergleich mit kommerziellen Lacken	90
9	Zusammenfassung	95
10	Experimente	97
10.1	Chemikalien	97
10.1.1	<i>Monomere</i>	97
10.1.2	<i>Silane</i>	97
10.1.3	<i>Sonstige Chemikalien</i>	98
10.2	Synthese	98
10.2.1	<i>Emulsionspolymerisation</i>	98
10.2.2	<i>Modellkinetik</i>	99
10.3	Messmethoden	100
10.3.1	<i>Transmissionselektronenspektroskopie TEM</i>	100
10.3.2	<i>Partikelgrößenverteilung</i>	100
10.3.3	<i>Zugprüfung</i>	100
10.3.4	<i>Gelpermeationschromatographie GPC</i>	101
10.3.5	<i>Matrix-unterstützte Laser Desorption/Ionisation MALDI</i>	101
10.3.6	<i>Kernspinresonanz NMR</i>	101
11	Literatur	102

Abkürzungen und Symbole

$\Delta\varepsilon$	Restdeformation
ε	Dehnung
ε_b	Bruchdehnung
ε_{\max}	maximale Dehnung
σ	Spannung
σ_b	Bruchspannung
τ	normierter Zeitparameter
1K	eine Komponente
2K	zwei Komponenten
ALMA	Allylmethacrylat
AFM	Rasterkraftelektronenmikroskopie
C_i	relative Konzentration der Komponente i
C_{MPS}	molare Konzentration des MPS
DLS	dynamische Lichtstreuung
EA	Ethylacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
k_C	Ratenkonstante der Kondensation
k_{-C}	Ratenkonstante der Dekondensation
k_H	Ratenkonstante der Hydrolyse
kmU	klein- und mittelständische Unternehmen
MALDI	Matrix-unterstützte Laser Desorption/Ionisation
MFT	Mindestfilmbildetemperatur
MMS	Methacryloxymethyltrimethoxysilan
mono	Monomer
MP2S	Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan
MPS	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MPSEt	Methacryloxypropyltriethoxysilan
NaPS	Natriumpersulfat
NMMA	N-Methylolmethacrylamid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
oligo	Oligomer

poly	Polymer
q	Verhältnis der Ratenkonstanten von Dekondensation zu Kondensation
r	Verhältnis der Ratenkonstanten von Hydrolyse zu Kondensation
RI	Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
S	Styrol
SDS	Natriumdodecylsulfat
$T_{1/2}$	Halbwertszeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TPE	thermoplastisches Elastomer
UV	Ultraviolett
VdL	Verband der deutschen Lack- und Farbenindustrie e. V.
VOC	flüchtige, organische Komponenten
w_{MPS}	Gewichtsanteil des MPS
X	funktionelle Gruppe
x_{H_2O}	Anteil des H_2O
x_{Silan}	Anteil des Silans
Y	Vernetzer

1 Einleitung

Die Farben- und Lackindustrie erwirtschaftet nach Angaben des Verbands der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V. (VdL) mit einer Inlandsproduktion von rund 2 Mto/a einen Wert von ungefähr 4.3 Mrd€/a (2010)¹ und gehört damit zu den großen Industriezweigen Deutschlands. Die Branche wuchs seit den neunziger Jahren stetig, erlitt aber 2009 einen Einbruch, der jetzt allerdings überwunden scheint (Abb. 1.1a). Der Exportanteil liegt ungefähr bei einem Drittel und übertrifft den Import um das Doppelte (Abb. 1.1b). Das Produktportfolio umfasst Innenwand- und Fassadenfarben, Industrie-, Autoserien- und Holzlacke sowie Korrosionsschutzmittel (Abb. 1.2). Neben einigen Großfirmen wie dem Marktführer BASF² gehören zur Lackbranche über 200 mittelständische Betriebe mit einem durchschnittlichen Umsatz von 20 M€/a und 50-100 Mitarbeitern.

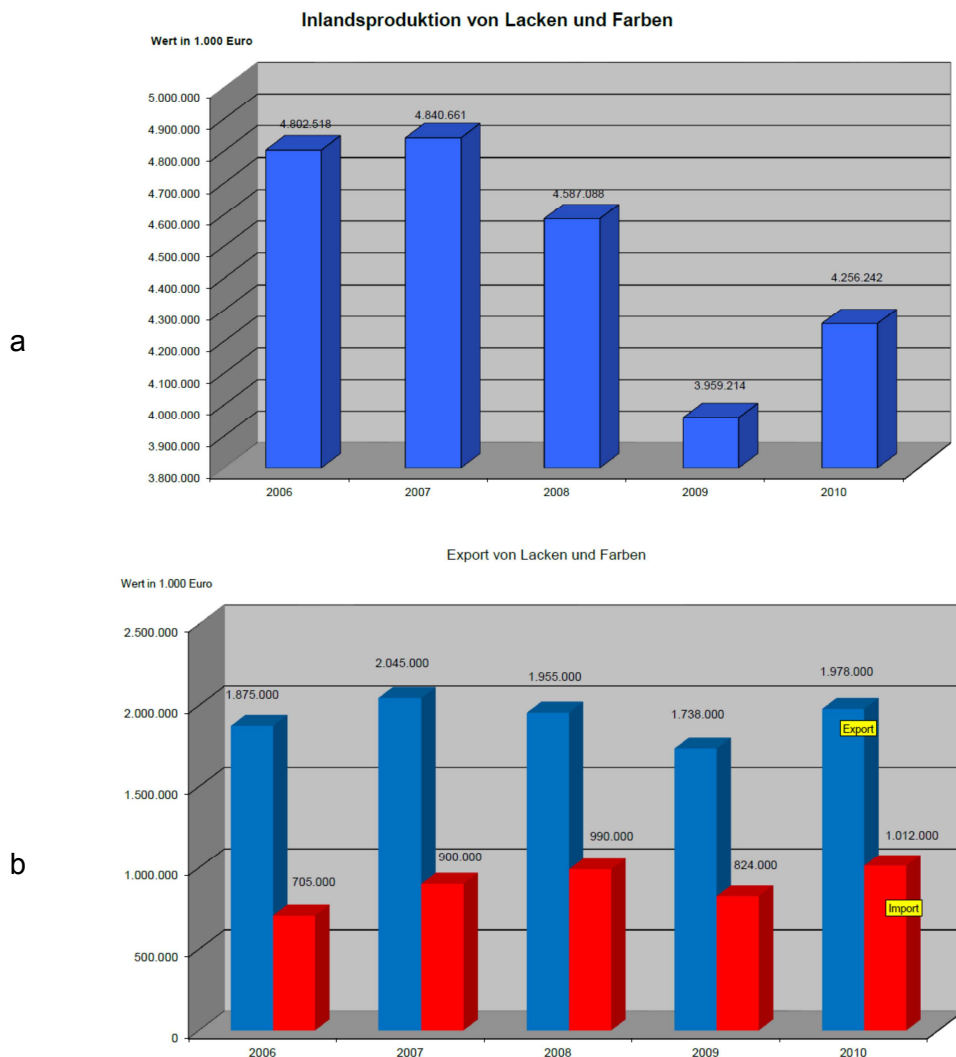


Abb.1.1. Markt für Lacke¹: (a) Produktion in Deutschland, (b) Ex- und Import

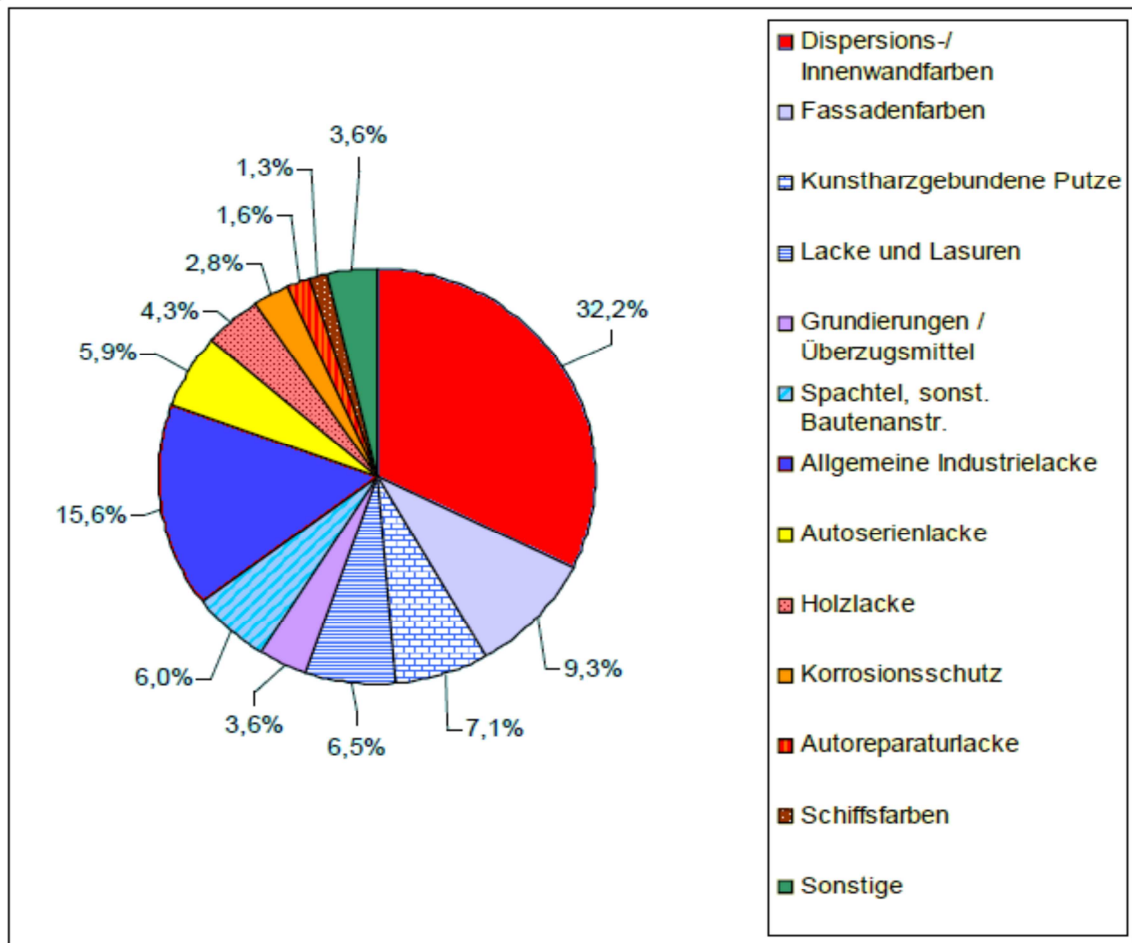


Abb. 1.2. Branchen der Lacke und Farben¹

Vor ungefähr zehn Jahren zwang die EU-Richtlinie *Council Directive 1999/13/EC on the Limitation of Emissions of Volatile Organic Compounds due to the Use of Organic Solvents in Certain Activities and Installations*³ die gesamte Lackbranche zur Reduzierung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC)⁴. Dies erforderte erhebliche Umstellungen der Lackformulierungen und Verfahren⁵. Die EU-Richtlinie wurde 2004 durch die *Chemikalienrechtliche Verordnung zur Begrenzung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) durch Beschränkung des Inverkehrbringens lösemittelhaltiger Farben und Lacke*⁶ und die *31. Bundes-Immissionsschutzverordnung, die sogenannte Lösemittelverordnung*⁷, in nationales Recht übernommen. Lösemittellacke wie zum Beispiel die große Klasse der Alkydlacke müssen deshalb allmählich substituiert werden und werden in den kommenden Jahren zunehmend vom Markt verschwinden⁸.

Erwünscht sind high-solid-Lacke mit wenig Lösemittel sowie lösemittelfreie Pulverlacke oder Wasserlacke. Das Marktsegment dieser umweltfreundlichen Lacke nimmt stetig zu (Abb. 1.3). Die Großindustrie hat sich in den letzten Jahren schon weitgehend mit aufwändigen Umbaumaßnahmen der Produktions- und Verarbeitungsanlagen auf diese Lacke umgestellt^{9,10}. Dem Mittelstand bereitet die teure Umstellung aber große Schwierigkeiten, weshalb ihm vom Gesetzgeber längere Fristen eingeräumt wurden¹¹. Diese enden jedoch 2013, so dass äußerst dringender Entwicklungsbedarf besteht. Diesen Unternehmen müssen neue, den angestammten Lösemittellacken ebenbürtige Produkte verfügbar gemacht werden. Zu dieser Entwicklung sollte diese Doktorarbeit einen Beitrag leisten.

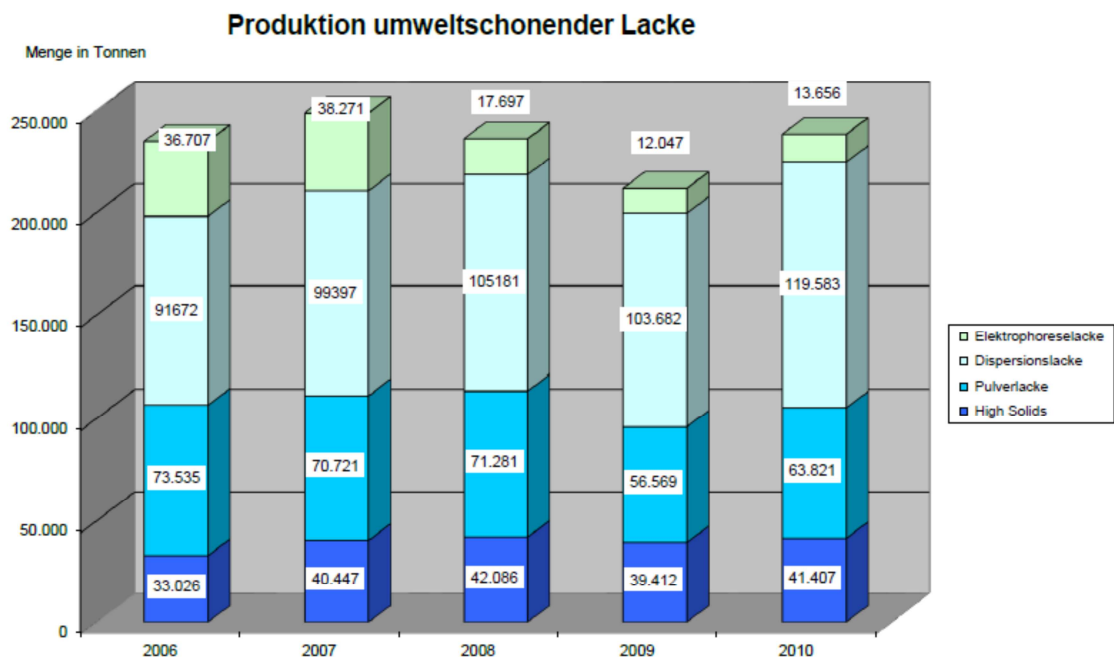


Abb. 1.3. Produktion an umweltfreundlichen Lacken in Deutschland¹

Die mittelständischen Betriebe wechseln zurzeit vorrangig zu wasserbasierten Dispersionslacken, insbesondere zu Latexlacken auf der Basis von Polyacrylaten. Diese Latices werden vielseitig eingesetzt, nicht nur in der Lack-, sondern auch in der Bau-, Klebstoff-, Textil-, Leder- und Papierindustrie^{12,13}. Ihre Herstellung und Anwendung sind kmU-freundlich, weil sie mit relativ geringem Aufwand verbunden sind.

2 Latexlacke

Die Latices stellen wässrige Dispersionen von submikroskopischen Polymerperlen dar, die zudem Polymerisationsadditive wie Emulgatoren und Initiatoren sowie Lackadditive wie Verdicker, Entschäumer und Verlaufsmittel enthalten. Diese Additive können nichtflüchtig und nichtmigrierend gestaltet werden, so dass die Latexlacke die ökologischen Auflagen erfüllen können. Zu den notwendigen Additiven kommen aber zudem noch Vernetzer, und diese bereiten noch erhebliche Probleme.

Latexlacke müssen vernetzt werden, um ausreichend hart und fest zu werden. Die Vernetzung kann bei hohen Temperaturen mit UV-Licht herbeigeführt werden, zum Beispiel bei Autoserienlacken. Bei den besonders kmU-relevanten Holz- und Bautenlacken und im do-it-yourself-Bereich muss die Vernetzung aber bei Raumtemperatur ablaufen. Dafür wurde bisher noch kein rundum zufriedenstellendes Vernetzersystem gefunden. Mit dieser Problematik befasst sich diese Dissertation.

Die Latices werden durch Emulsionspolymerisation in wässrigen Tensidlösungen hergestellt. Dies wird in Kap. 3 beschrieben. Im Folgenden wird die Problematik diskutiert, die sich bei ihrer Verfilmung und Vernetzung ergibt. Besondere Vernetzer sind vonnöten, die im wässrigen Latex noch nicht reagieren, dann aber im Lackfilm aktiv werden.

2.1 Verfilmung

Der Ablauf des Trocknens und der Verfilmung von Latices ist in Abb. 2.1 skizziert. Beim Trocknen kommen die Polymerperlen in direkten Kontakt. Die Perlen müssen so weich sein, dass sie sich beim Verfilmen deformieren und lückenlos aneinander schmiegen. Durch Interdiffusion dringen sie dann ineinander, so dass die Grenzflächen zwischen ihnen verschwinden. Der Lackfilm wird dadurch transparent^{14,15}. Die Latexperlen wahren jedoch auch im Film dennoch ihre Identität, wie die Aufnahmen der Rasterkraft- (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Abb. 2.1 beweisen.

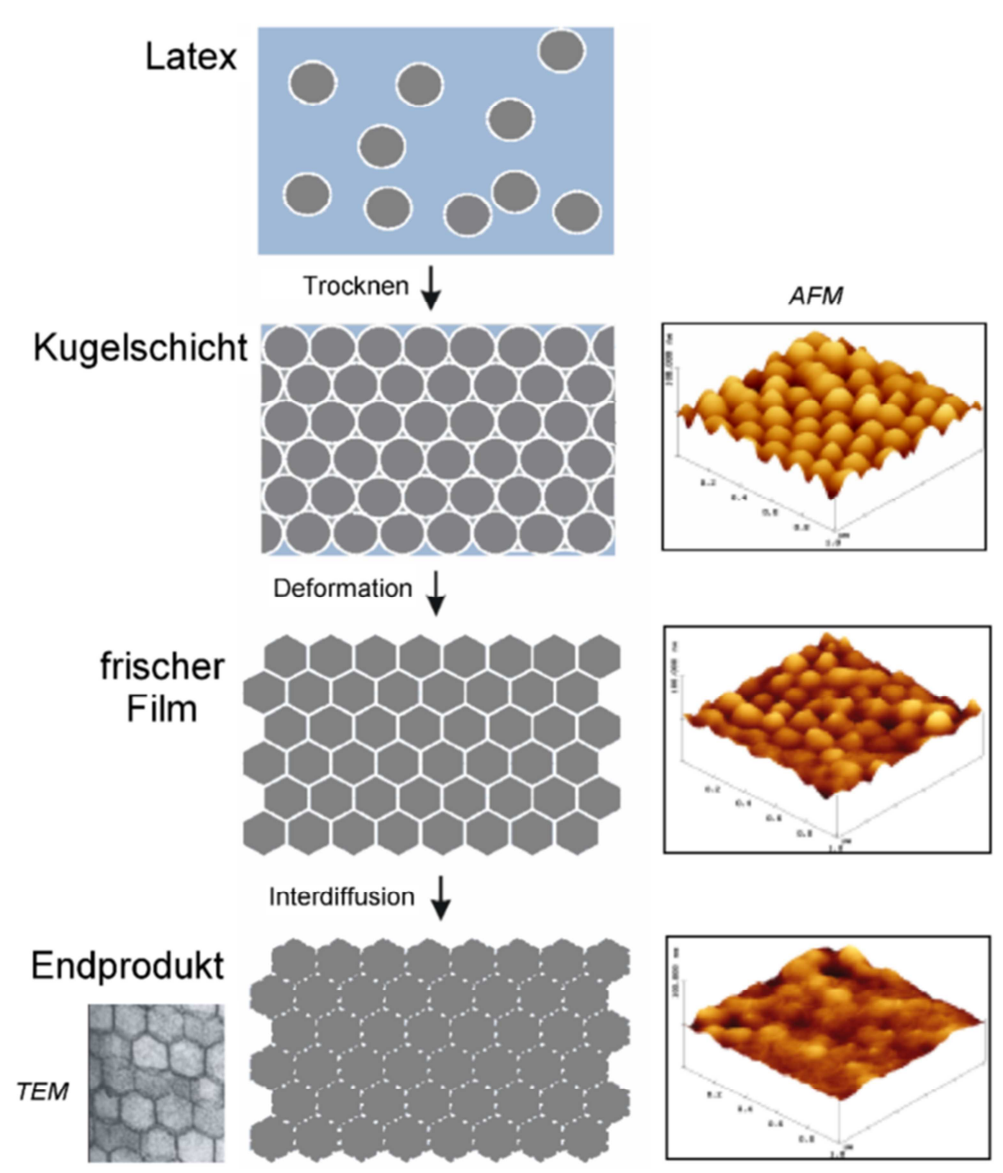


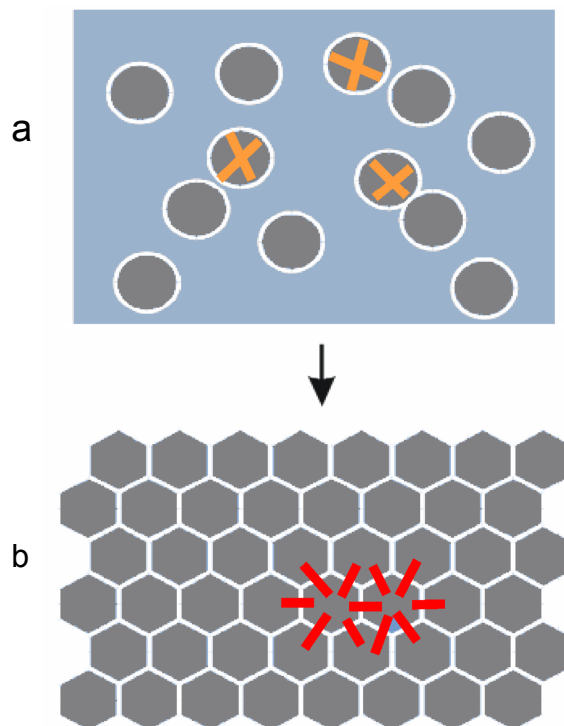
Abb. 2.1. Trocknen und Verfilmen eines Latex: Die Polymerperlen kommen in Kontakt, deformieren sich und koaleszieren per Interdiffusion, so dass das Endprodukt optisch homogen wird¹⁶

Der für das Verfilmen wesentliche Parameter ist die Glas temperatur (T_g) des Polymeren. Sie ist mit der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) verbunden, oberhalb der die Latices bei Applikation von selbst verfilmen¹⁷. Für gutes Verfilmen müssen MFT und T_g unter der Applikationstemperatur des Lacks liegen. Bei den für diese Arbeit relevanten Lacken, die bei Raumtemperatur herstellbar sein sollen, müssen MFT und T_g also unter dieser liegen. Deshalb empfehlen sich Polyacrylate mit $T_g \leq 10^\circ\text{C}$, nicht aber die entsprechenden Polymethacrylate, die bei Raumtemperatur fest sind. Die Bedingung der guten Verfilmbarkeit steht aber im Gegensatz zu der ebenso wichtigen Bedingung, dass die Lacke genügend hart und fest sein müssen. Darin

liegt die spezielle Problematik der Latexlacke: Sie sind anfangs zu weich und sogar klebrig und müssen deshalb aufgehärtet werden^{16,18-21}. Dies kann nur durch Vernetzung gelingen.

Vernetzung zweier Arten ist möglich (Abb. 2.2): Die Perlen können schon bei Herstellung durch Emulsionspolymerisation intern vernetzt werden (Abb. 2.2a)^{12,13,18}. Diese interne Vernetzung dient aber nur der Stabilisierung der Perlen im Latex. Viel wichtiger ist die interpartikuläre Vernetzung (Abb. 2.2b), die die Perlen im Lackfilm miteinander verknüpft. Sie sorgt dafür, dass der Film schließlich ganz von einem chemischen Netzwerk durchzogen wird, das ihn aufhärtet.

Abb. 2.2.
Vernetzung mit
(a) internen (orange),
(b) interpartikulären (rot)
Vernetzungsbrücken



Entscheidend ist, dass diese interpartikuläre Vernetzung erst beim Verfilmen einsetzen darf. Sie darf nicht schon vorher im Latex bei dessen Lagerung ablaufen. Dies ist die schon erwähnte Bedingung die auch heute noch erhebliche Schwierigkeiten bereitet, insbesondere bei Lacksystemen, die bei Raumtemperatur verwendet werden sollen¹⁹.

2.2 Interpartikuläre Vernetzung

In Abb. 2.3 sind die beiden denkbaren Prinzipien dieser Vernetzung skizziert. Die Latexperlen tragen oberflächlich Funktionen X, die mit einem Vernetzer Y oder miteinander koppeln können. Dementsprechend wird zwischen Systemen mit einem externen Vernetzer und selbstvernetzenden Systemen unterschieden.

Für die Systeme mit Vernetzer gibt es Ein- (1K) und Zweikomponentenrezepturen (2K). Bei der 2K-Strategie wird dem Latex kurz vor der Applikation ein schnellwirkender Vernetzer zugemischt, wodurch die Vernetzung in Gang kommt. Dieses Verfahren lässt viele Vernetzungsreaktionen zu. In der Praxis stört aber erstens, dass mit der Zugabe des Vernetzers ein Extraschritt nötig ist, und zweitens, dass der vernetzerhaltige Latex innerhalb kurzer, festgelegter Zeit (Topfzeit) verarbeitet werden muss. Deshalb werden vielfach 1K-Systeme vorgezogen, bei denen der Extraschritt entfällt. Diese 1K-Strategie ist jedoch beschränkt: Sie erlaubt nur solche Vernetzer, die im Latex auch nach langer Lagerzeit keine vorzeitige Vernetzung bewirken, beim Verfilmen dann aber plötzlich aktiv werden und im Lack ein Netzwerk aufbauen²². Dazu kommen noch zwei weitere Bedingungen: Der Vernetzer muss erstens im Latex hydrolysestabil sein, und er muss wie alle anderen Lackadditive auch nichttoxisch und umweltfreundlich sein.

In X+Y-Systemen wird ein solcher externer Vernetzer Y von vornherein zugemischt. Eleganter sind aber X-Systeme, die keinen externen Vernetzer Y brauchen, weil die auf den Perlen verankerten Funktionen X selbstvernetzend sind, also direkt miteinander vernetzen können.

Die aktuelle industrielle Forschung ist besonders auf die 1K-Systeme zugeschnitten und noch mehr auf die selbstvernetzenden 1K-Systeme. In Abb. 2.4-2.8 werden die wichtigsten 1K-Systeme vorgestellt. Einen Überblick gibt Ref. 23.

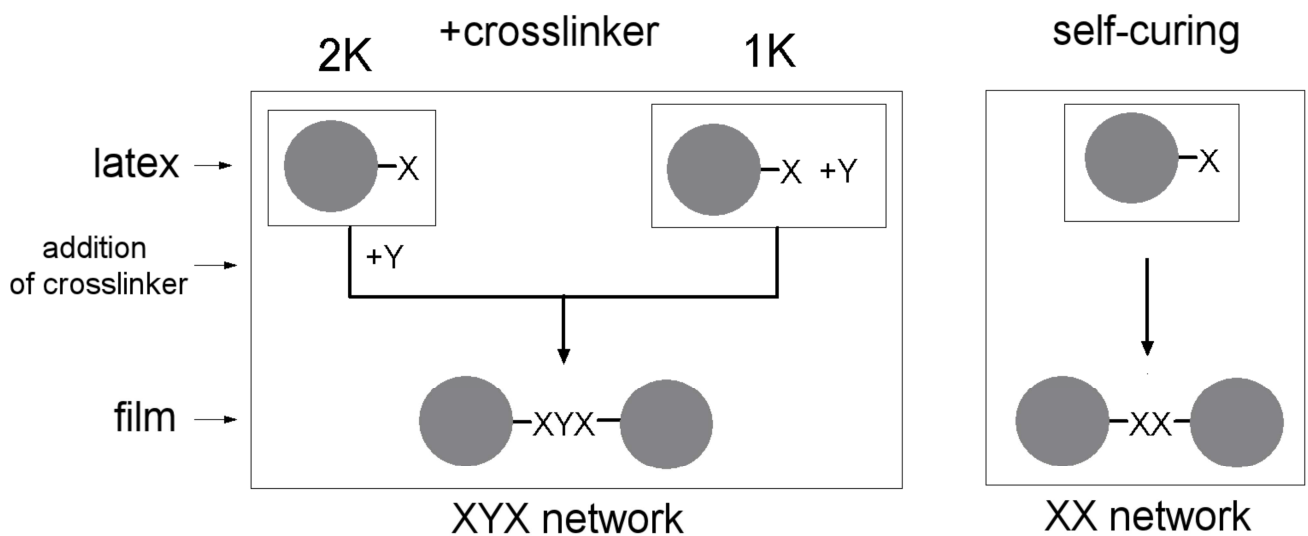


Abb. 2.3. Strategien der interpartikulären Vernetzung

Die meisten Vernetzer gehörten zu den Klassen der Kondensat- und Adduktbildner. Carboxylierte Latexperlen wurden mit Aziridinen^{24,25}, Epoxiden, Oxazolin^{17,26} oder Carbodiimid^{27,28} vernetzt (Abb. 2.4).²⁹ Eine Zeitlang galt die Vernetzung hydroxylierter Perlen mit Methylolmelamin (Abb. 2.5)^{22,29,30} und noch mehr die Selbstvernetzung von Latexperlen mit N-Methylolmethacrylamid als die Route der Wahl (NMMA, Abb. 2.6)^{18,22,31,32}. Beide basieren aber auf Formaldehyd, der Allergien und Lungenentzündungen hervorrufen kann³³ und deshalb heute nicht mehr akzeptiert wird. Auch die Vernetzer in Abb. 2.4 werden wegen ihrer Reaktivität zunehmend kritisch gesehen.

Neuere Vernetzungsstrategien setzen auf verschiedene Varianten der Michael-Addition (Abb. 2.7)³⁴ und der Kondensation von β -Dicarbonylverbindungen mit Basen (Abb. 2.8)³⁵. Die Reaktionen beider Systeme sind vielseitiger als in den Abbildungen formuliert. Diese Systeme werden als unbedenklich eingestuft und sind in aktuellen kommerziellen Produkten enthalten. Leider ändert sich ihre Chemie leicht unter wechselnden Bedingungen, weshalb auch sie in der Industrie noch nicht als zufriedenstellend eingeschätzt werden.

Von den beschriebenen Systemen sind nur das NMMA- (Abb. 2.6) und das Acetylacetonatosystem (Abb. 2.8) selbstvernetzend. Im nächsten Abschnitt wird als Alternative das selbstvernetzende System mit Organosilanen vorgestellt, dem diese Arbeit galt^{36,37}.

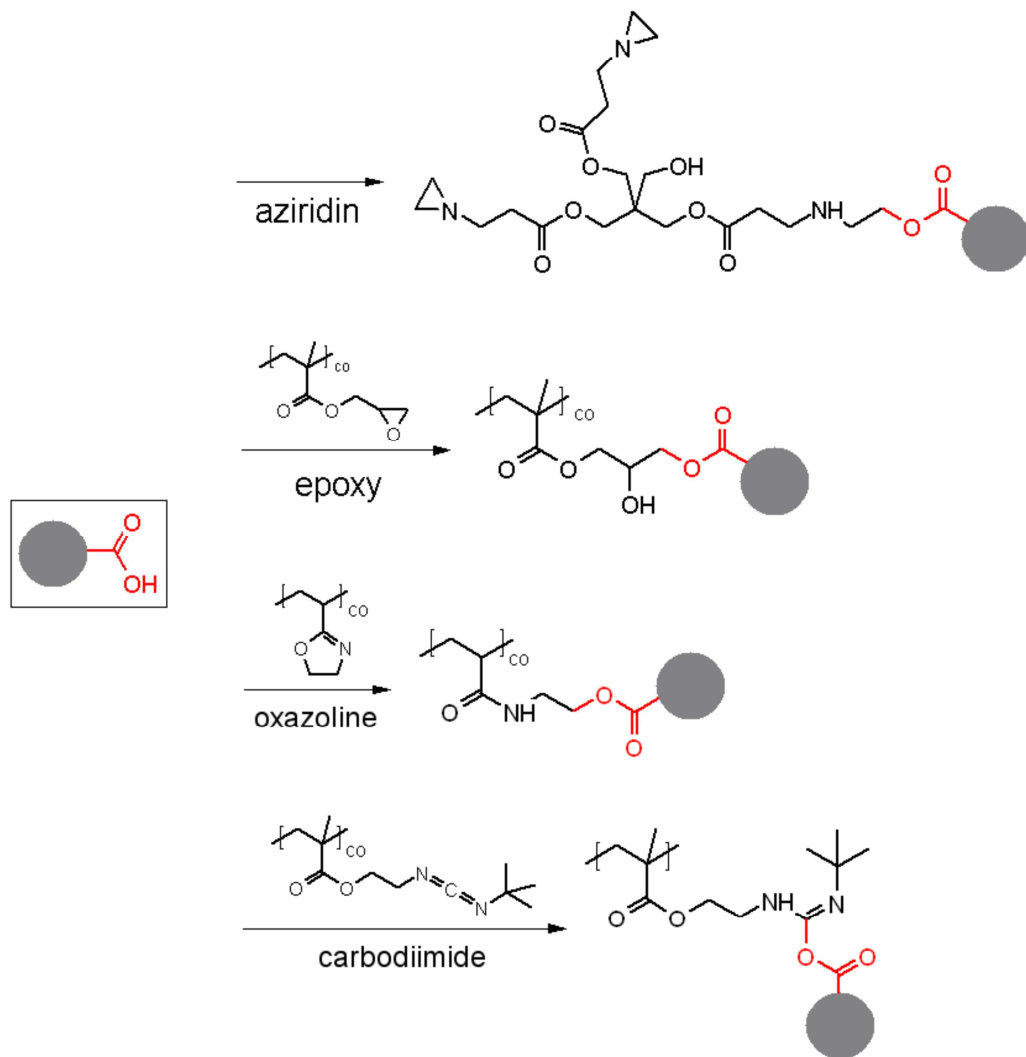


Abb. 2.4. Monomere und Oligomere zur Vernetzung von carboxylierten Latexperlen

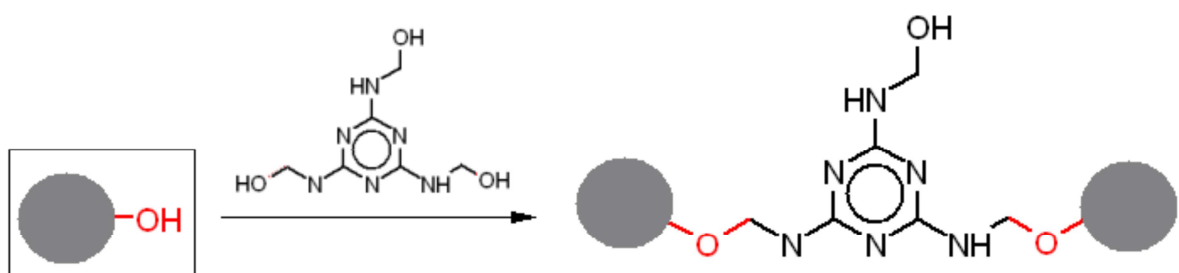


Abb. 2.5. Vernetzung von hydroxyfunktionalisierten Perlen mit Melamin

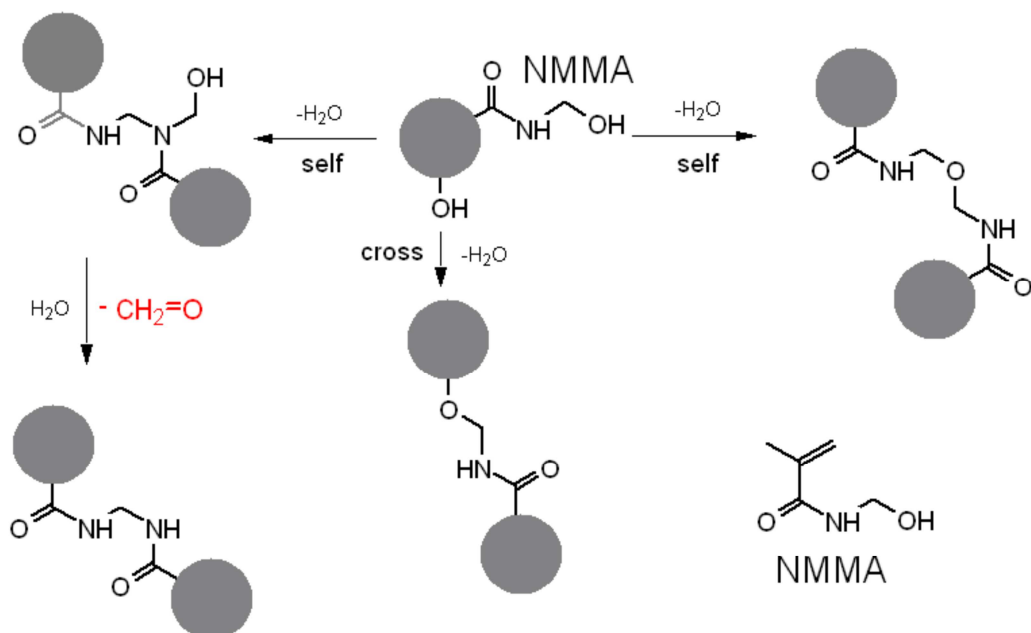


Abb. 2.6. Selbstvernetzung mit N-Methylolmethacrylamid (NMMA)

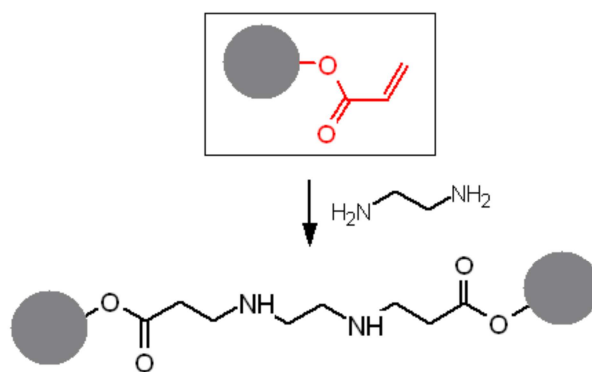


Abb. 2.7. Michael-Addition eines Diamins an Acrylatdoppelbindungen

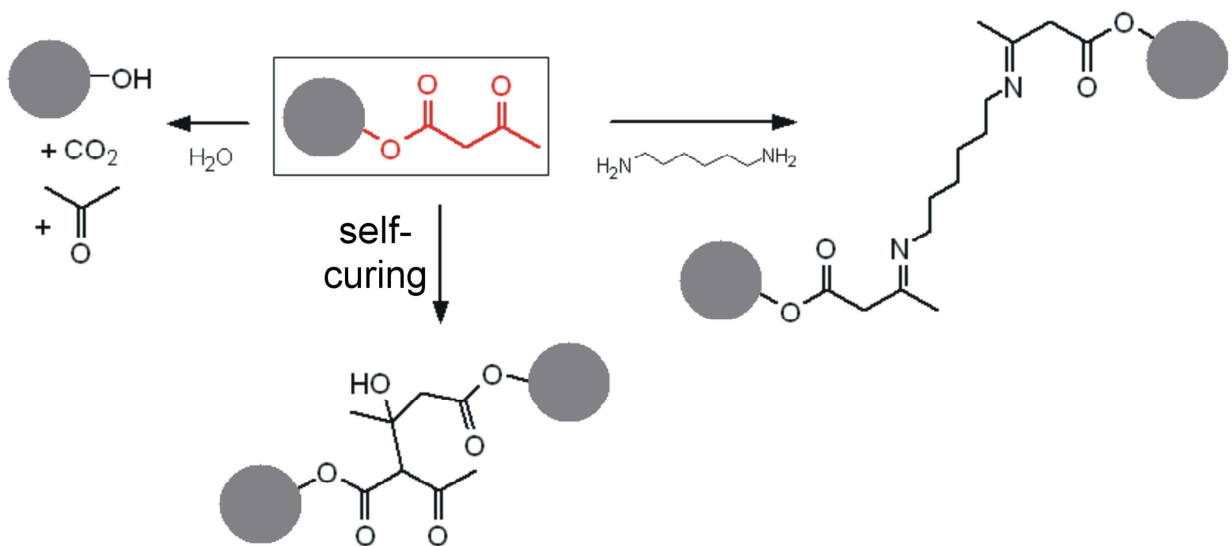


Abb.2.8. Vernetzung und Selbstvernetzung von Acetylacetonatofunktionen

2.3 Organosilane

Als neue Vernetzer bieten sich ungiftige Organosilane wie das Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS)³⁸⁻⁴⁰ in Abb. 2.9 an, die in die Schale der Polymerperlen eingebaut werden können. MPS wird durch Copolymerisation in die Polyacrylatketten der Perlen eingebaut⁴¹⁻⁴³.

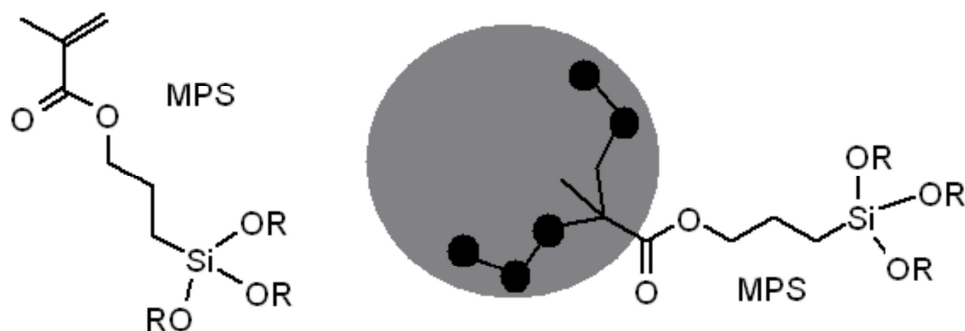


Abb. 2.9. Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS) auf einer Acrylatperle

Die Silanesterfunktionen SiOMe reagieren nach Abb. 2.10a zu einem SiOSi-Netzwerk. Dabei werden die Esterfunktionen zunächst zu den Säurefunktionen SiOH hydrolysiert, die dann zu SiOSi-Netzbrücken kondensieren (Abb. 2.10b)⁴⁴⁻⁴⁶. Beide Reaktionen sind sauer und basisch katalysiert⁴⁷⁻⁴⁹ und im Neutralen langsam⁵⁰.

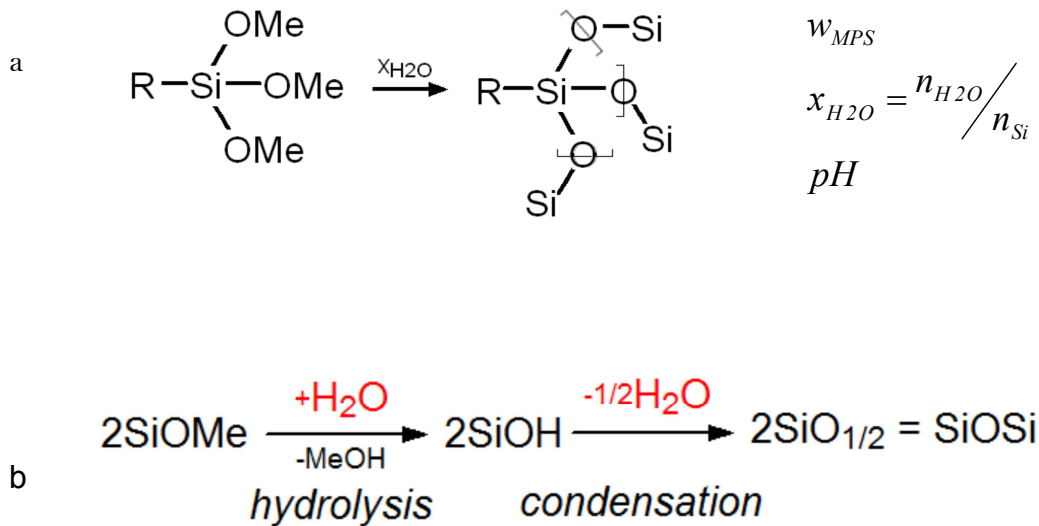
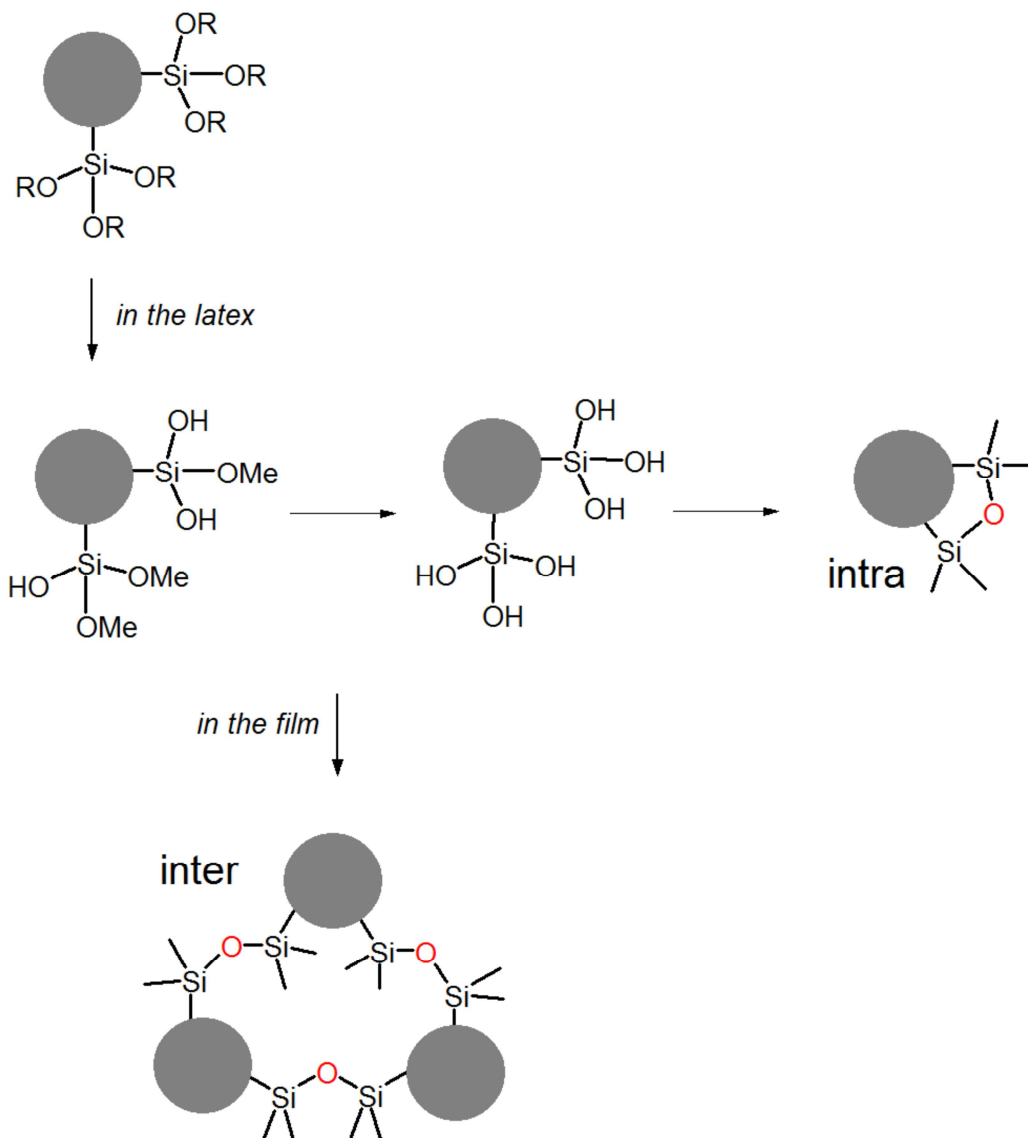


Abb. 2.10. Reaktionen der Organosilane: (a) brutto, (b) Einzelstufen

In Abb. 2.11 ist der Ablauf im Latex und im Film detaillierter dargestellt. Die Hydrolyse springt schon im Latex an. Die SiOH-Funktionen können dann im Latex auf den Perlenoberflächen intrapartikulär kondensieren oder erst im Film interpartikulär. Gewünscht ist nur die vernetzende Kondensation im Film.



*Abb. 2.11. Hydrolyse und Kondensation von SiOMe-Funktionen
im Latex und im Film: intra- und interpartikuläre Kondensation*

In Abb. 2.12 ist die Idealsituation dargestellt: Die Hydrolyse läuft im Latex schnell ab, so dass die Perlen in SiOH-besetzter Form verfilmt werden. Nach dem Trocknen schreitet sodann die vernetzende Kondensation im Lackfilm voran.

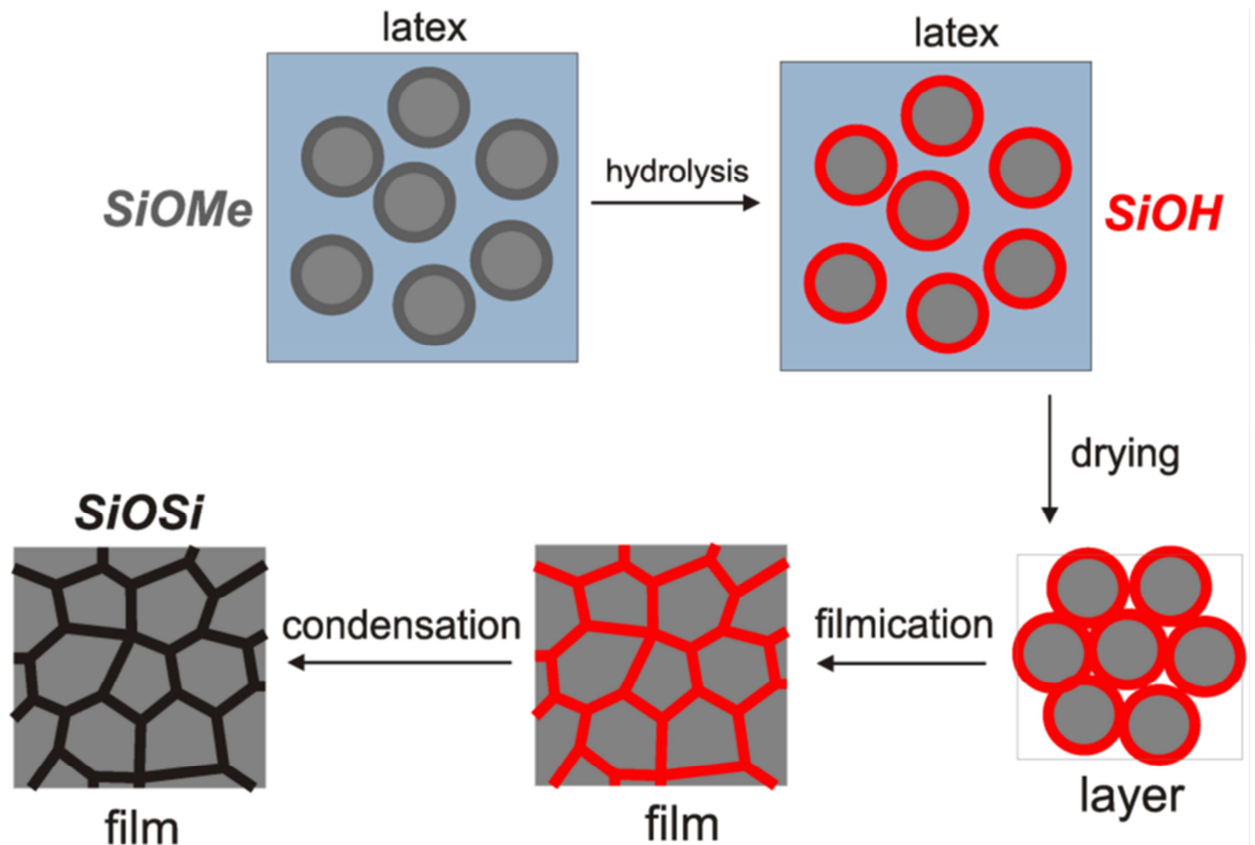


Abb. 2.12. Stadien des Gesamtablaufs vom Latex bis zum Film:
 Übergang von den SiOMe-Ester- (grau) zu den SiOH-Säurefunktionen (rot)
 im Latex und Übergang von diesen zu den SiOSi-Brücken (schwarz) im Film

Diesen wasserbasierten, silanmodifizierten Acrylatlacksystemen könnte die Zukunft gehören.

Die Organosilane werden von verschiedenen Firmen in großen Produktpaletten angeboten (z.B. Wacker⁵¹, ABCR⁵², Dow Corning⁵³, Silar Laboratories⁵⁴), weil sie schon im großen Maßstab in selbstvernetzenden Lösemittellacken eingesetzt werden, vor allem das MPS (Abb. 2.9)⁴⁹. Die Organosilane bewähren sich aber auch in Klebstoffen in der Textil-, Leder- und Papierindustrie^{55,56}. Wegen der reaktiven SiOH-Funktionen haften sie gut auf Glas, Metall, Holz und anderen Lacken. Deshalb finden sie auch als Haftvermittler Einsatz.^{57,58} Wegen ihres organisch-anorganischen SiOSi-Netzwerks, das bessere Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit sichert⁵⁹,

bieten sie sich zudem als Korrosionsschutzschichten an.⁶⁰⁻⁶⁴ Ebenso eignen sie sich für optische Anwendungen.^{65,66}

Studien zur Toxizität des MPS bestätigen diesem prinzipiell die gleichen Eigenschaften wie anderen nichtflüchtigen Methacrylaten⁶⁷. Mit der Trimethoxysilangruppe sind keine besonderen Risiken verbunden. Für MPS-modifizierte Latices gilt somit die gleiche Einstufung wie für unmodifizierte Acrylatlatices.

2.4 Polymerperlen

Die Polymerperlen dieser Dissertation wurden durch Emulsionspolymerisation in einer Standardgröße von ungefähr 150 nm Durchmesser aufgebaut, meistens aus Ethylacrylat (EA) und Styrol (S) im Verhältnis 75:25, und aus einem Organosilan, meistens MPS, dessen Gehalt im Bereich von $1 < x_{\text{silan}} < 90$ Gew% variiert wurde, vorrangig aber im Bereich von $5 < x_{\text{silan}} < 40$ Gew%. Die Verteilung dieses Reaktivmonomers wurde durch das Polymerisationsverfahren gesteuert. Die drei prinzipiellen Architekturen der Latexperlen sind in Abb. 2.13 dargestellt. Der Typ I, der nur als Referenz diente, wurde einstufig, der Typ II zweistufig und der Typ III dreistufig synthetisiert.

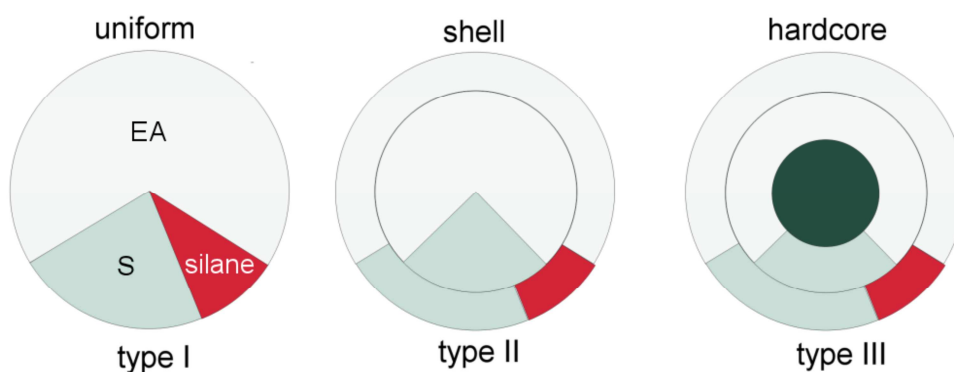


Abb 2.13. Architektur der Polymerperlen

Beschreibung der Polymerperlen:

Zur Beschreibung der Polymerperlen müssten in dieser Arbeit eigentlich komplizierte Abkürzungen verwendet werden. Stattdessen werden die Perlen aber immer mit Symbolen wie in Abb. 2.13 spezifiziert, die in einfacher Weise die Zusammensetzung und Architektur der Perlen darstellen. Im Text wird oft nur der wichtigste Parameter angegeben, der Silangehalt. Stets ist zu beachten, dass sich der angegebene Silangehalt nur auf die Schale bezieht: Wenn eine Perle, ein Latex oder ein Lackfilm 40 Gew% MPS enthält, besagt dies, dass diese Objekte nicht insgesamt von 40 Gew% MPS durchsetzt sind, sondern nur die Perlenschalen.

3 Latices

Die Latices wurden durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Der prinzipielle Ablauf dieses Polymerisationsverfahrens wird in Kap. 3.1 erläutert. Danach folgt in Kap. 3.2 die Beschreibung der Synthesen.

3.1 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation zählt zu den heterogenen Polymerisationsverfahren, bei denen Monomere, die in Tröpfchenform in einem Medium dispergiert sind, polymerisiert werden. Das einfachste Verfahren ist das der Suspensionspolymerisation, bei dem die Tröpfchen in der gerührten Dispersion einfach auspolymerisiert werden. So können Polymerperlen von 50-500 μm Größe erzeugt werden.

Mit der mechanistisch komplexeren Emulsionspolymerisation⁶⁸ sind aber viel kleinere Perlen zugänglich, mit submikroskopischen Durchmessern von 50-300 nm. Ein radikalisch polymerisierbares, flüssiges Monomer wird in einer wässrigen Tensidlösung dispergiert, die den Radikalstarter enthält. Das im Überschuss vorliegende Tensid umhüllt die Tröpfchen, bildet aber zudem viel kleinere Mizellen, die sich mit wenig Monomer füllen (Abb. 3.1).

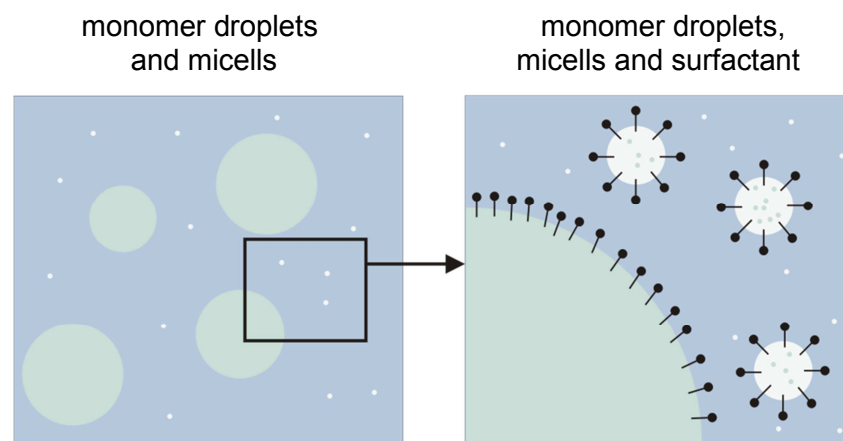


Abb. 3.1. Emulsionspolymerisation: Zusammensetzung vor der Initiierung (grün: Monomer(-tropfen), schwarz: Tensid, weiß: Mizelle)

Essentiell für den besonderen Mechanismus ist, dass sich der Initiator nicht wie bei der Suspensionspolymerisation im Monomer löst, sondern im Wasser verbleibt (Abb. 3.2 Nukleation). Er trifft deshalb nur selten auf Tröpfchen, sondern meistens

auf die zahlenmäßig viel häufigeren Mizellen, in denen die Polymerisation weitgehend vonstattengeht (Abb. 3.2). Die anfangs wenige Nanometer großen Mizellen wachsen daher, wobei sie ständig von Monomeren gespeist werden, die osmotisch getrieben aus den Tröpfchen durchs Wasser in sie eindiffundieren. So entstehen die submikroskopischen Polymerperlen, die noch Monomer enthalten, das später ausgetrieben oder auspolymerisiert werden muss.

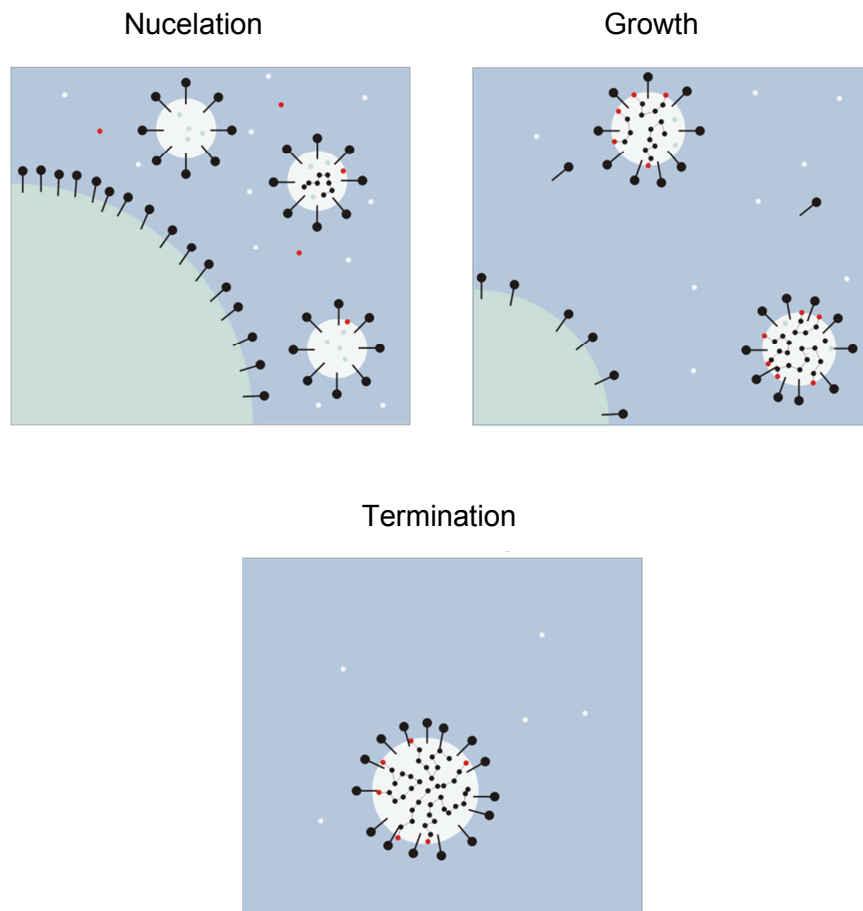


Abb. 3.2. Emulsionspolymerisation: Modell nach Harkins^{69,70}
(rot: Initiator-molekül und -radikale)

Dieser Harkin-Smith-Ewart-Mechanismus⁷⁰⁻⁷² ist von einem recht kurzen Nukleierungsstadium gekennzeichnet, dem ein längeres Wachstumsstadium folgt. Unter diesen Bedingungen wachsen alle Polymerperlen ebenmäßig, wobei sich ihre Größenverteilung stetig schärft, so dass monodisperse Perlen entstehen können.

Das so beschriebene Verfahren wird als Batch-Prozess bezeichnet, weil alle Komponenten von vornherein vorgelegt werden. Der einstufige Ablauf hat den Nachteil,

dass man nur mit sehr wenig Initiator zu großen, nur mäßig monodispersen Perlen im Bereich 250-400 nm kommt. Viel einfacher gelangt man zu diesen mit semikontinuierlichen Prozessen, bei denen immer wieder Monomer nachgefüllt wird. Wie Abb. 3.3 beweist, sind die Perlen aus dem Batchprozess in der Regel kleiner und polydisperser als diejenigen aus dem semikontinuierlichen Verfahren. Wird das Monomer so langsam zu dosiert, dass es immer sofort polymerisiert (starved-feed-Bedingungen), resultieren besonders monodisperse Perlen.

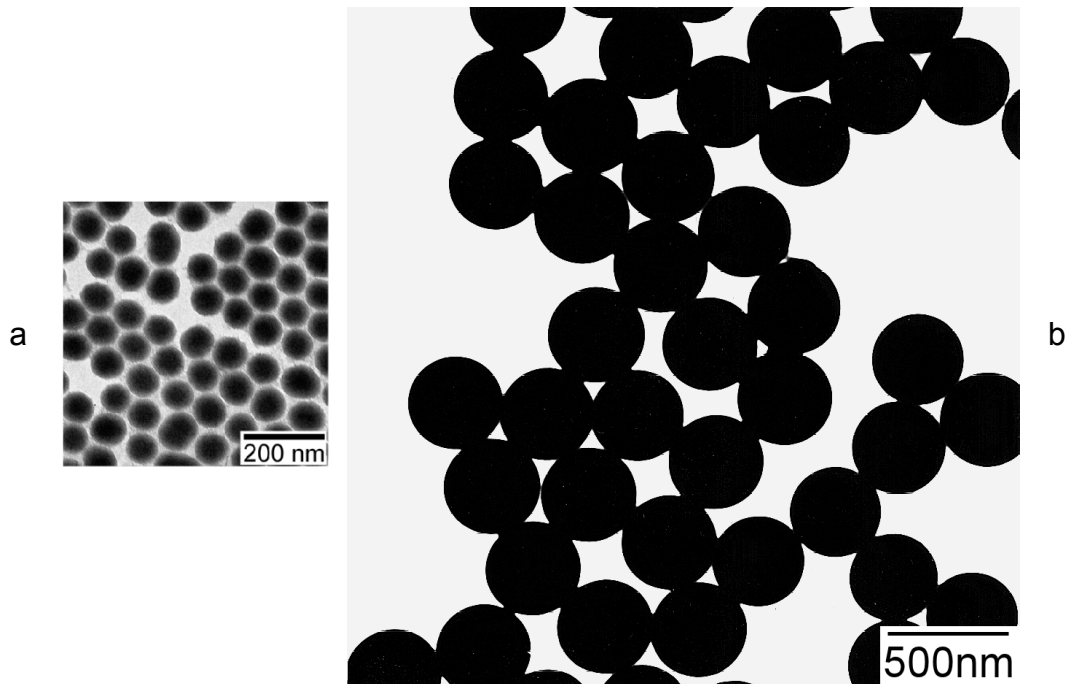


Abb. 3.3. TEM-Aufnahmen von Polymerperlen aus: (a) einem Batchprozess, (b) einem semikontinuierlichen Verfahren

In Abb. 3.4 ist eine Abfolge eines anfänglichen Batchprozesses, gefolgt von semikontinuierlichen Stufen dargestellt, wobei auch die Grenze von 500 nm Perlengröße angegeben wird, an der sekundär nukleierte Polymerpartikel beginnen, die Monodispersität zu stören.

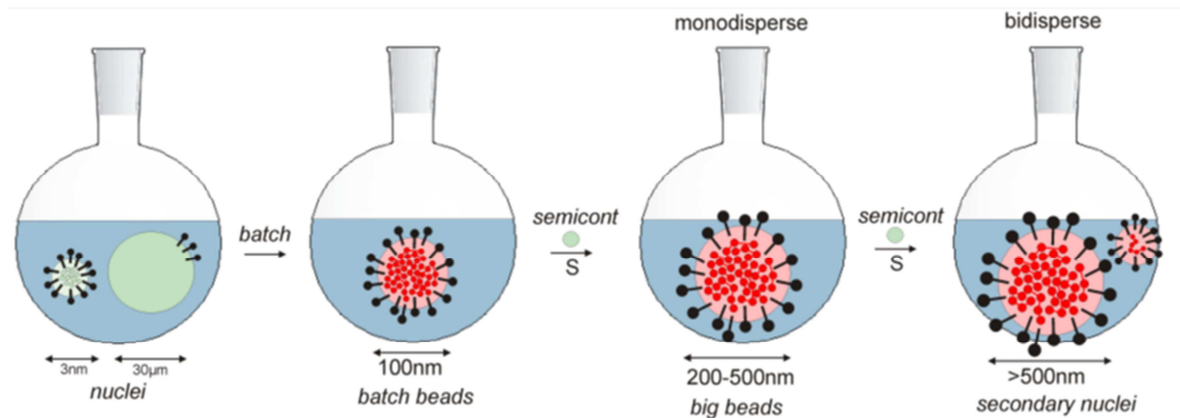


Abb. 3.4. Semikontinuierliche Emulsionspolymerisation

In dieser Arbeit wurden Perlen im Größenbereich von 150 nm angestrebt und Monodispersität war nicht von zentraler Bedeutung. Dennoch war der mehrstufige semikontinuierliche Prozess unabdingbar, weil nur mit ihm die Perlen mit Kernschalestrukturen nach Abb. 2.13 herstellbar waren. Bei ihnen wurde erst ein Kern hergestellt, der dann von einer chemisch abweichenden Schale umgeben wurde, in der sich das vernetzende Organosilan befand (Typ II und Typ III in Abb. 2.13). Unter starved-feed-Bedingungen gelang das Aufziehen der Schalen auf die Kerne am besten.

3.2 Latexsynthesen

Die Latexperlen wurden aus Ethylacrylat (EA) und Styrol (S) sowie einem Organosilan, meistens dem MPS, aufgebaut.^{73,74} Sie wurden mit Kernschale-Architekturen ausgestattet, wobei das Silan nur in die Schale eingebaut wurde. Als Referenz wurde auch ein Latex mit uniformen Perlen hergestellt (Typ I in Abb. 2.13). Ethylacrylat wurde gewählt, weil sein Polymer PEA mit einer Glasstemperatur von $T_g = -20\text{ °C}$ ein weiches Elastomer darstellt, das die Verfilmbarkeit der Latices sichert. Nach Vorversuchen zum Verfilmen wurde die Glasstemperatur aber noch durch Einbau von Styrol als Unterschusskomponente noch etwas erhöht.

Die beiden Synthesestufen des Kerns und der Schale sind in Abb. 3.5 formuliert. Details der Zusammensetzung sind in Abb. 3.6 angegeben. Der Kern wurde immer mit dem Monomerverhältnis EA:S = 3:1 hergestellt. Er ist mit einer Glas-temperatur $T_g \approx 15^\circ\text{C}$ bei Raumtemperatur weich. Da das Silan in die Schale eingebaut wurde, bestand diese aus einem Terpolymer. Die Schale wurde entweder mit dem Verhältnis EA:(S+Silan) = 3:1 oder mit einem höheren (S+Silan)-Anteil gestaltet, wodurch sie härter wurde als der Kern. Das Silan baute sich mit steigendem Gehalt immer unregelmäßiger in die Polymerketten ein. Über 40 Gew% Silangehalt in der Schale traten sogar Perlen auf, die nur aus dem Silan bestanden.

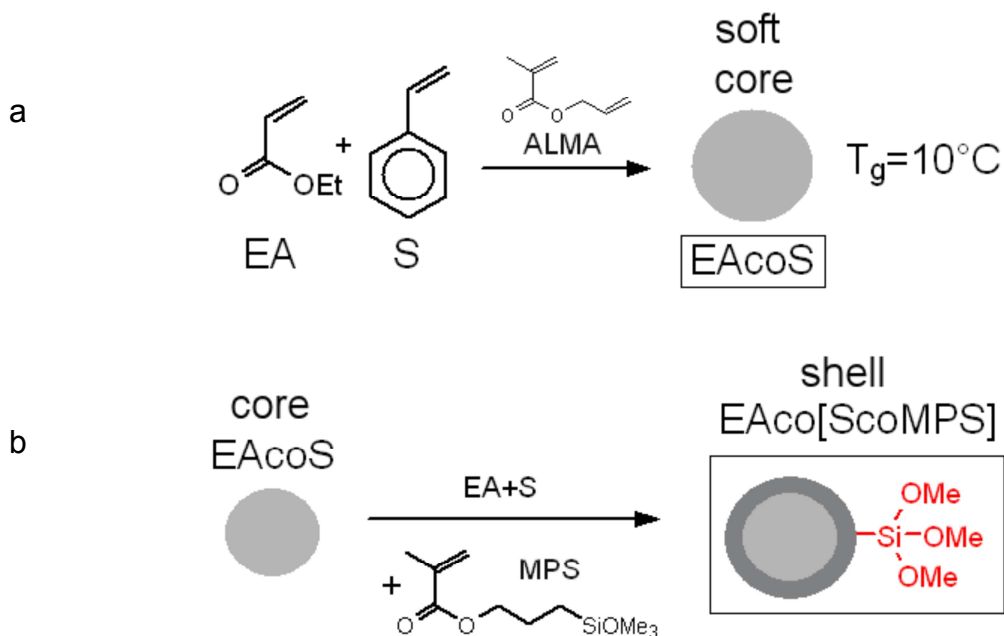


Abb. 3.5. Synthese der Polymerperlen, (a) Kern- und (b) Schalestufe

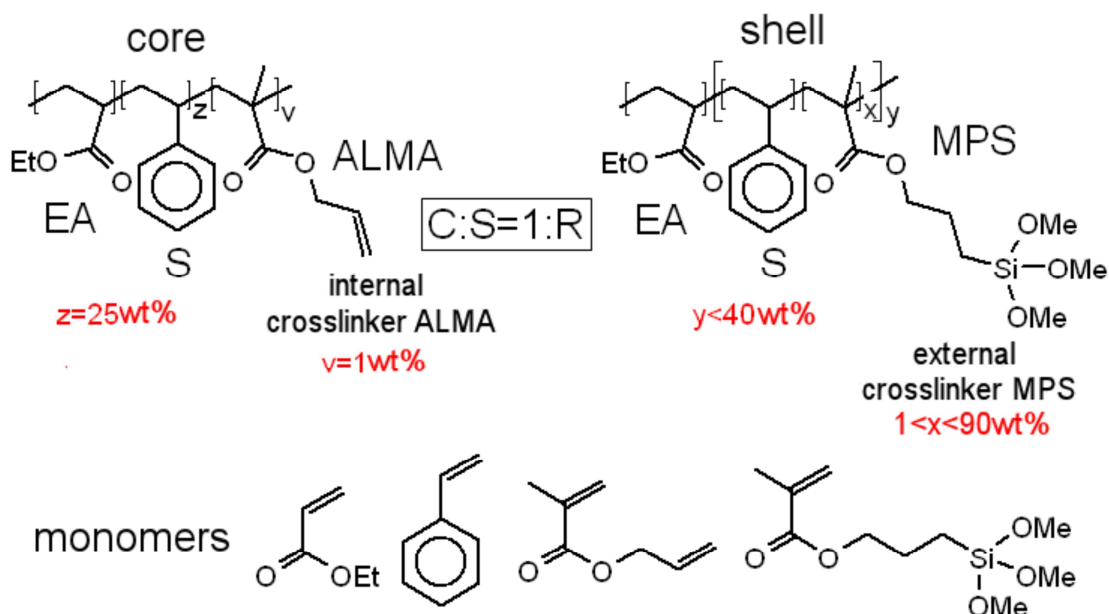


Abb. 3.6. Struktur der angestrebten Latexperlen mit Angaben zur Zusammensetzung, Basismonomere EA und S, Reaktivmonomer MPS, Kernvernetzer ALMA

Ein- bis dreistufige Beispielrezepturen für Latices aus Polymerperlen der Typen I-III sind in Tab. 3.1-3.3 angegeben.

Tab. 3.1. Uniforme Latexperlen ohne MPS (Typ I, Abb.2.13)

Keimstufe:		Monomeremulsion:	
200 g	Wasser	280 g	Wasser, entmin.
12 g	Ethylacrylat, entstab.	228 g	Ethylacrylat, enstab.
4 g	Styrol, entstab.	76 g	Styrol, entstab.
0,15 g	SDS	0,73 g	SDS
		1,34 g	Dowfax
Start:		0,4 g	KOH
0,1 g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ +		
5 g	Wasser gelöst		
0,5 g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ +		
5 g	Wasser		

Tab. 3.2. Kernschaleperlen mit MPS in der Schale (Typ II, Abb. 2.13)

<i>Keimstufe:</i>		<i>Pufferzugabe:</i>	
200 g	Wasser	<i>pH-Puffer, 2 Gew% in Wasser:</i>	
12 g	Ethylacrylat, entstab.	3 mL	NaH ₂ PO ₄
4 g	Styrol, entstab.	4 mL	NaHCO ₃
0,15 g	SDS		
<i>Start:</i>		<i>Emulsion 2:</i>	
0,1 g	Na ₂ S ₂ O ₄ +	140 g	Wasser
5 g	Wasser gelöst	90,3 g	Ethylacrylat, entstab.
0,5 g	Na ₂ S ₂ O ₈ +	30,1 g	Styrol, entstab.
5 g	Wasser	0,38 g	SDS
		0,67 g	Dowfax
		0,2 g	KOH
<i>Emulsion 1:</i>		<i>pH-Puffer, 2 Gew% in Wasser:</i>	
140 g	Wasser	3 mL	NaH ₂ PO ₄
108 g	Ethylacrylat, entstab.	4 mL	NaHCO ₃
36 g	Styrol, entstab.	51,6 g	Silan
0,38 g	SDS		
0,67 g	Dowfax		
0,2 g	KOH		
<i>pH-Puffer, 2 Gew% in Wasser:</i>			
3 mL	NaH ₂ PO ₄		
4 mL	NaHCO ₃		

Tab. 3.3. Kernschaleperlen mit Innenkern und MPS in der Schale (Typ III, Abb. 2.13)

Keimstufe:		Pufferzugabe:	
200 g	Wasser	<i>pH-Puffer, 2 Gew% in Wasser:</i>	
14,4 g	Methylmethacrylat, entstab.	3 mL	NaH ₂ PO ₄
		4 mL	NaHCO ₃
1,6 g	ALMA	Initiatorzugabe:	
0,23 g	SDS		
Start:		0,1 g	Na ₂ S ₂ O ₄ +
		5 g	Wasser gelöst
0,1 g	Na ₂ S ₂ O ₄ +	Monomeremulsion 3:	
5 g	Wasser gelöst		
0,5 g	Na ₂ S ₂ O ₈ +		
5 g	Wasser	70 g	Wasser, entstab.
Monomeremulsion 1:		34,2 g	Ethylacrylat, entstab.
		11,4 g	Styrol
15 g	Wasser, entmin.	0,19 g	SDS
13,5 g	Methylmethacrylat, entstab.	0,34 g	Dowfax2A1
1,5 g	ALMA	0,1 g	KOH
0,05 g	SDS	<i>pH-Puffer, 2 Gew% in Wasser:</i>	
0,1 g	Dowfax 2A1	3 mL	NaH ₂ PO ₄
0,02 g	KOH	4 mL	NaHCO ₃
<i>pH-Puffer, 2 Gew% in Wasser:</i>		30,4 g	Silan
3 mL	NaH ₂ PO ₄		
4 mL	NaHCO ₃		
Monomeremulsion 2:			
195 g	Wasser, entmin.		
148 g	Ethylacrylat, entstab.		
49 g	Styrol, entstab.		
0,57 g	SDS		
1 g	Dowfax 2A1		
0,3 g	KOH		
<i>pH-Puffer, 2 Gew% in Wasser:</i>			
3 mL	NaH ₂ PO ₄		
4 mL	NaHCO ₃		

Die Oberfläche einer Kernschaleperle ist in Abb. 3.7 skizziert. Gezeigt werden die Funktionen und Moleküle, die das Grenzflächenverhalten der Perlen im Wasser bestimmen, die Emulgatoren, der Initiator und das Silan.

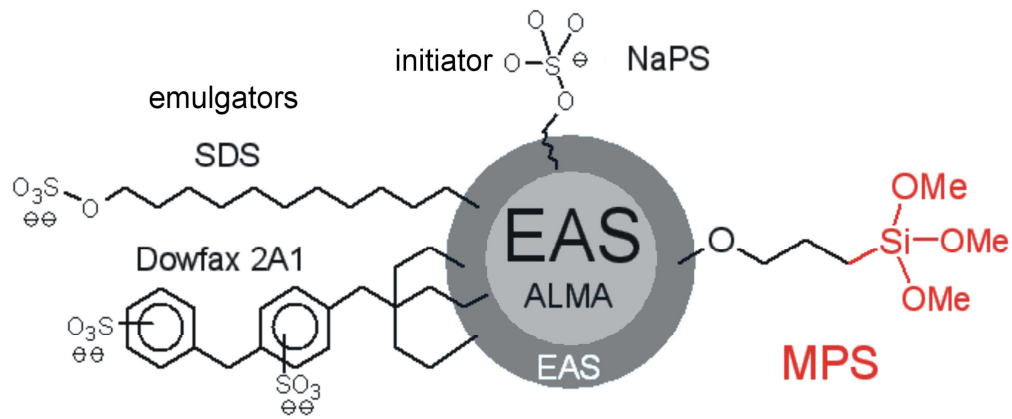


Abb. 3.7. Zusammensetzung der Kernschaleperlen

Der Feststoffgehalt der Latices lag bei 30-40 Gew%, ihr pH-Wert bei 6-7 und der Perlendurchmesser lag bei 150 ± 50 nm. Die Größe konnte ungefähr aus transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen wie in Abb. 3.8 abgelesen werden. Da Acrylate aber im Elektronenstrahl abgebaut werden, entstanden meist nur verschwommen wirkende Bilder. Die Größe wurde deshalb verlässlicher an verdünnten Latices mit der dynamischen Lichtstreuung (DLS, Abb. 3.9) ausgemessen (Nanophox, Sympatex GmbH). Der dabei ermittelte hydrodynamische Durchmesser D_{DLS} ist größer als der geometrische, den im Prinzip die TEM liefert:

$$D_{TEM} = 0.77 D_{DLS} \quad (3.1)$$

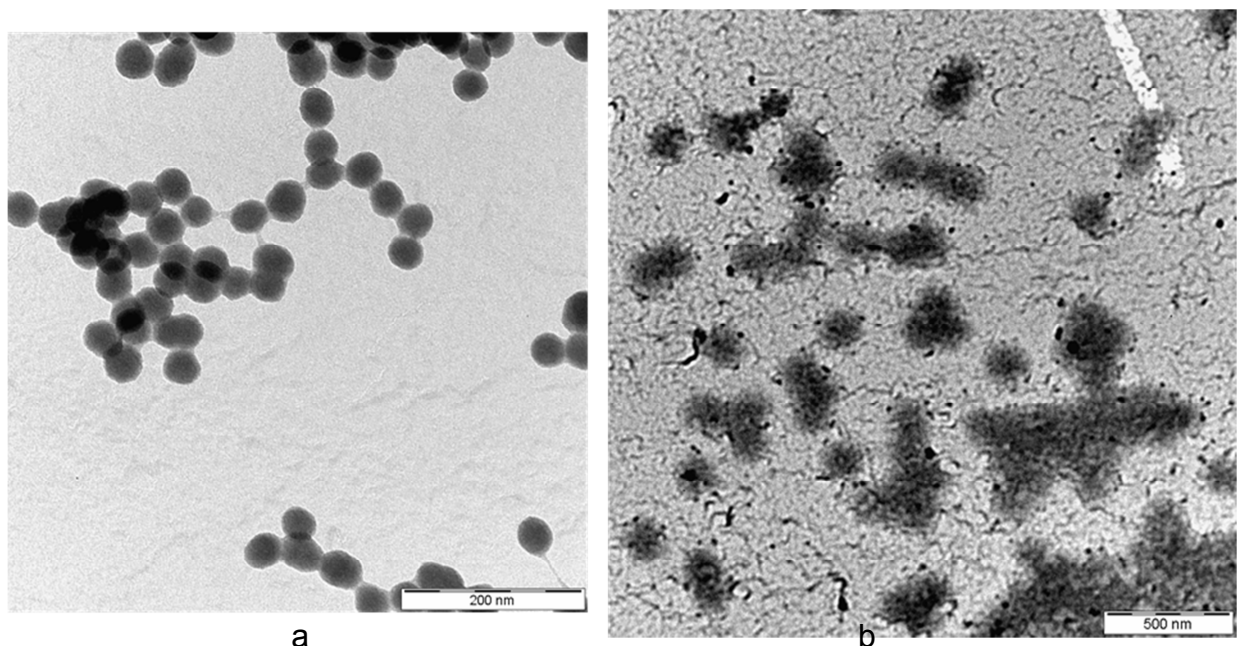
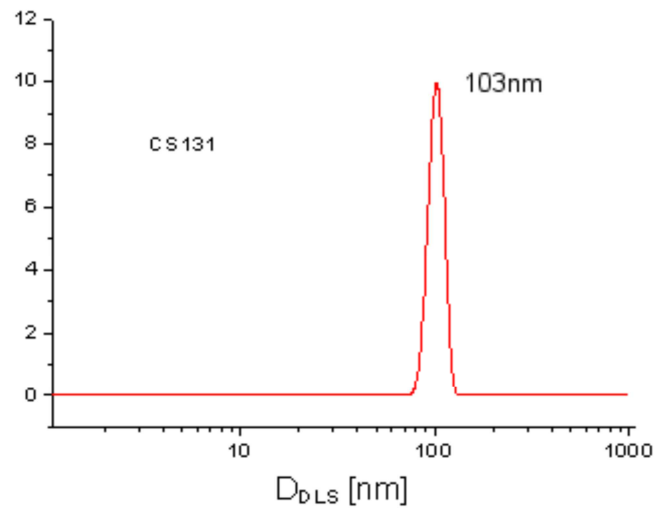


Abb. 3.8. TEM-Aufnahmen von Polymerperlen: (a) Kern, (b) Kern und Schale

Abb. 3.9.
DLS-Messkurve
eines Latex



In Abb. 3.10 ist eine Auswahl der Perlenarchitekturen relevanter Polymerperlen der Typen I-III aus Abb. 2.13 dargestellt.

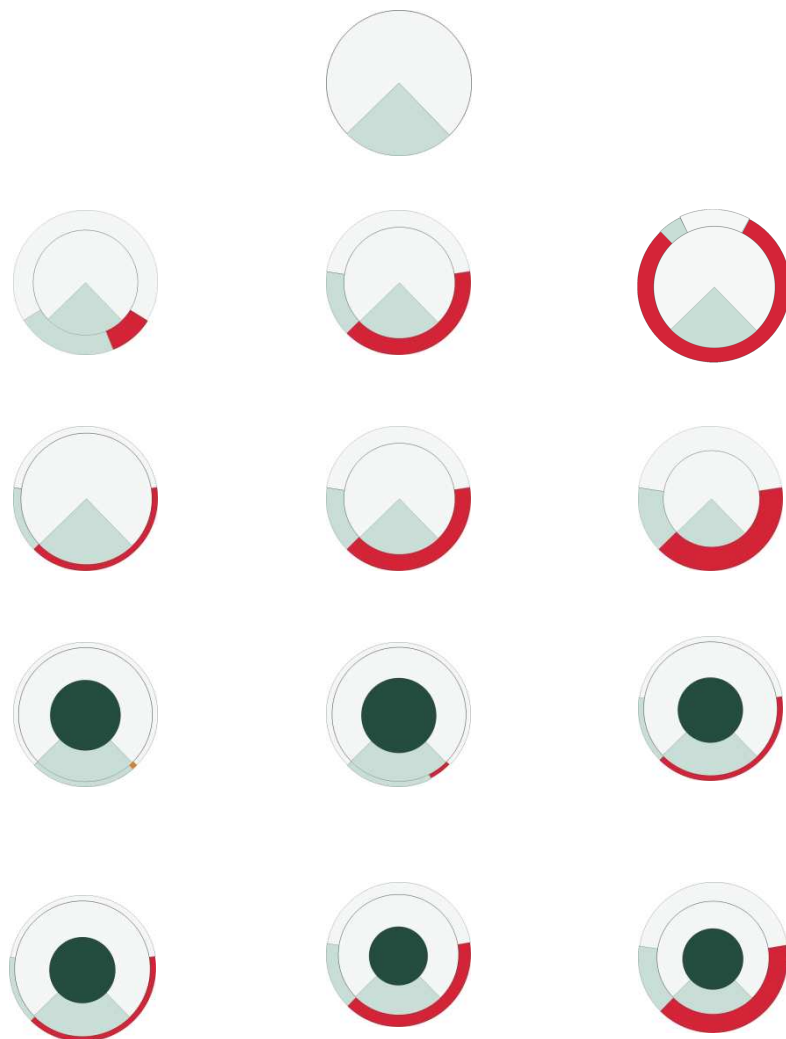
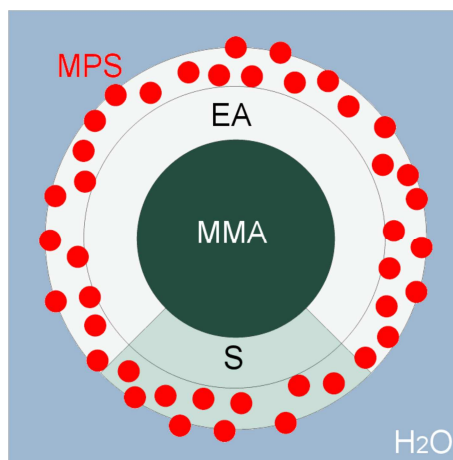


Abb. 3.10. Auswahl der Polymerperlen ohne und mit Silan,
Typen I-III aus Abb. 2.13

4 Modellkinetiken des MPS

Dieses Kapitel ist nur dem MPS gewidmet (während die anderen Silane in Kap. 7 diskutiert werden). Für die Einschätzung des Verhaltens der MPS-haltigen Latexperlen war es wichtig zu wissen, wie weit die Hydrolyse und die Kondensation des MPS in ihnen fortschreiten⁴⁶⁻⁵⁰. Die Reaktionskinetik konnte nicht direkt in den Latices studiert werden. Deshalb wurden Modellkinetiken mit dem MPS selbst durchgeführt. Dieses wurde mit 5 Gew% zusammen mit einem dreißigfachen molaren Wasserüberschuss in THF gelöst. Die Vermutung war, dass das mäßig polare THF, versetzt mit viel Wasser, die Situation im Latex ungefähr simuliert. Diese Situation ist in Abb. 4.1 angedeutet. Das MPS ist in die Polymerketten der Außenschale der Perlen eingebaut. Es ist vom Copolymeren EAcoS umgeben (Abb. 4.1), steht aber mit dem Wasser in Kontakt, das die meist sehr dünne Schale durchdringen kann.

Abb. 4.1.
MPS-besetzte Latexperle
im Wasser



Die Produktgemische der THF-Lösungen wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit RI-Detektion und mit MALDI-Massenspektrometrie sowie durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Mit der GPC wurde die Kondensation und mit der NMR die Hydrolyse vermessen. Mit MALDI wurden die dabei entstehenden Produkte charakterisiert^{75,76}.

Nach Abb. 2.10b ist die Hydrolyse der Kondensation vorgeschaltet. Da MPS aber drei SiOMe-Funktionen trägt, können die beiden Reaktionen ineinander laufen. Die möglichen Zwischenstadien xyz mit x SiOMe, y SiOH und z SiOSi-Gruppen sind in

Abb. 4.2 aufgelistet. Im Idealfall gemäß Abb. 2.12 sollte im Latex nur die Hydrolyse $\text{SiOMe}_3 \rightarrow \text{SiOH}_3$ und dann im Film die Kondensation $\text{SiOH}_3 \rightarrow [\text{SiO}_3]$ ablaufen.

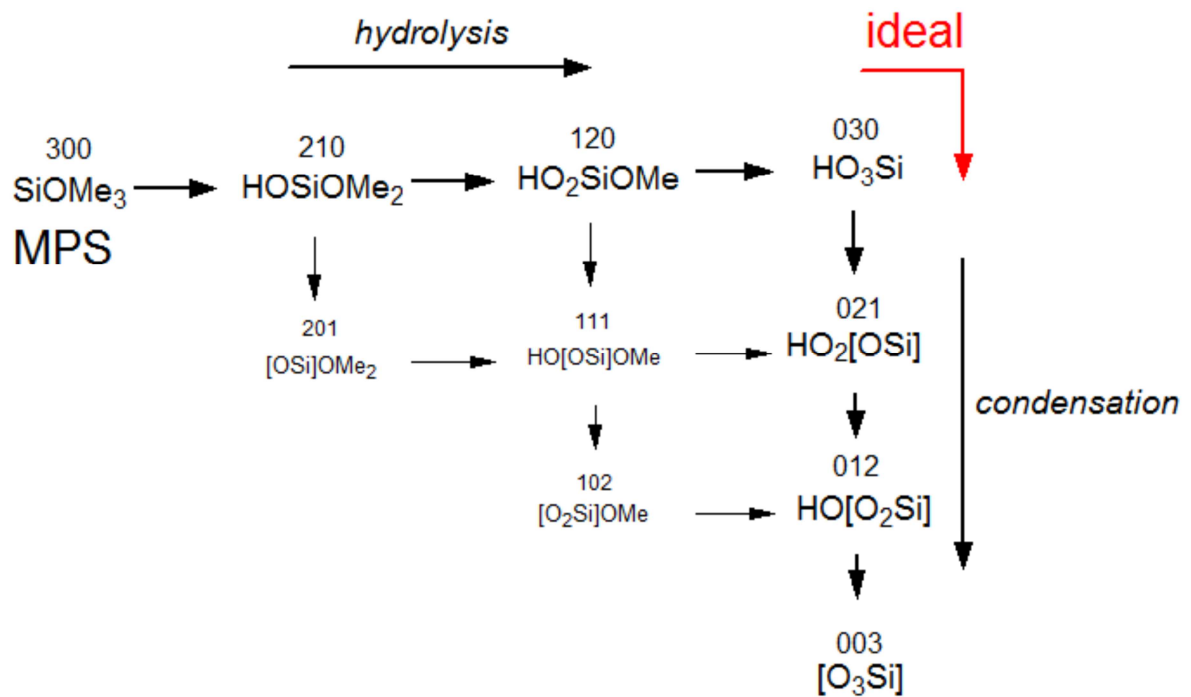


Abb. 4.2. Ablauf vom MPS zum SiO_3 -Netzwerk mit Zwischenstadien xyz

Inwieweit dieser Idealfall vorliegt, musste geprüft werden, wozu die Zwischenprodukte identifiziert werden mussten. Aus drei SiOMe-Funktionen pro MPS-Molekül können verzweigte Polymere resultieren, die sogar ein Netzwerk aufbauen können. Es war jedoch bekannt, dass MPS eher zur Bildung von annelierten Ringen tendiert⁴⁶⁻⁴⁹, was sich im Folgenden eindrucksvoll bestätigen wird.

Die MPS-Reaktionen wurden im Sauren, Neutralen und Basischen studiert, erst in siedendem THF (68 °C), um alle Reaktionen zu beschleunigen, und dann, praxisnäher, bei Raumtemperatur.

4.1 Reaktionen und Theorie

Im Folgenden werden Modellrechnungen präsentiert, die aufzeigen sollen, mit welchen Problemen prinzipiell gerechnet werden musste.

In Abb. 4.3 wird die Bruttoreaktion $\text{SiOMe} \rightarrow \text{SiOSi}$ nochmals wiederholt (Abb. 2.10a), mit den relevanten Systemparametern, dem MPS-Gewichtsanteil w_{MPS} , dem molaren Wassergehalt $x_{\text{H}_2\text{O}}$ und dem pH-Wert. Stöchiometrisch werden $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1.5$ Moleküle Wasser pro MPS verbraucht, weshalb die Produkte oft als Silsesquioxane bezeichnet werden. Meist ist aber ein Wasser-Überschuss vorhanden, in Latices sogar ein sehr großer.

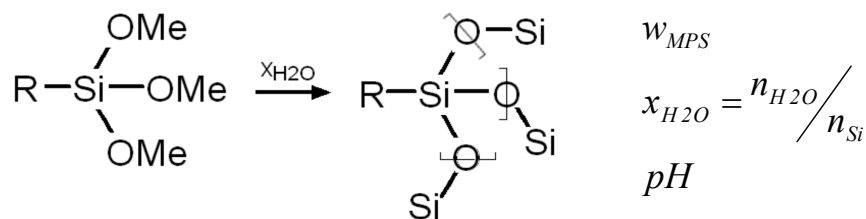
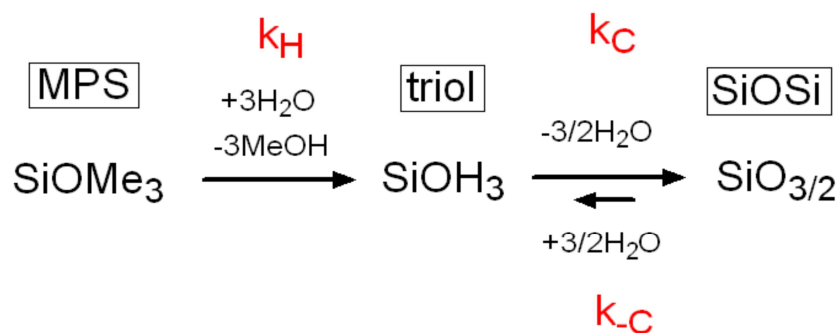


Abb. 4.3. Bruttoreaktion vom MPS zu SiOSi-Kondensaten und Systemparameter

In Abb. 4.4 sind die Einzelschritte mit ihren Ratenkonstanten aufgeschlüsselt, also die Hydrolyse zum Triol (k_{H}), die Kondensation zu SiOSi-Brücken (k_{C}) und die mögliche Rückreaktion der Dekondensation ($k_{\text{-C}}$).

Abb. 4.4.
Reaktionen
des MPS mit
Wasser



Alle Reaktionen sind bimolekular formuliert. Ihre Raten werden von Folgendem Gleichungssatz zweiter Ordnung beschrieben, in dem $c_{\text{MPS}}(t=0)$ die eingesetzte molare MPS-Konzentration bedeutet und C_i die relativen Konzentrationen der Komponenten bezeichnen, bezogen auf die Anfangskonzentration $c_{\text{MPS}}(t=0)$:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{MPS}}{d\tau} &= -3rC_{MPS}C_W \\
\frac{dC_{triol}}{d\tau} &= -\frac{dC_{MPS}}{dt} - \frac{dC_{SiOSi}}{dt} \\
\frac{dC_{SiOSi}}{d\tau} &= 3C_{triol}^2 - 1.5qC_{SiOSi}C_W
\end{aligned}$$

Normzeit und Ratenkonstanten :

$$\tau = c_{MPS}(t=0)k_C t \quad r = \frac{k_H}{k_C} \quad q = \frac{k_{-C}}{k_C} \quad (4.1)$$

Die Ratenkonstanten sind die in Abb. 4.4 angegebenen. Die wichtigste, k_C für die Kondensation, ist in dem normierten Zeitparameter τ enthalten, die anderen erscheinen als Verhältnisse r (für die Hydrolyse) und q (für die Dekondensation). In Abb. 4.5-4.8 werden die kinetischen Kurven gemäß Abb. 4.4 gezeigt, die mit Gl. 4.1 für einige wichtige Fälle berechnet wurden.

Basis der Modellberechnungen waren erstens ein typischer Latex und zweitens ein noch feuchter Film aus diesem Latex:

- Für den Latex wurde ein Feststoffgehalt von 35 Gew% angenommen und ein MPS-Gehalt von $w_{MPS} = 2.5$ Gew%, woraus ein molares Wasserverhältnis von $x_{H_2O, Latex} \cong 300$ resultiert.
- Für den feuchten Film ergibt sich der MPS-Gehalt zu $w_{MPS} \cong 7$ Gew%, und als Wassergehalt wurden 2 Gew% angenommen, so dass sich für den Film ein viel kleineres Wasserverhältnis von $x_{H_2O, Film} \cong 3$ ergibt. Der Faktor 10^2 , um den der Latex mehr Wasser enthält als der Film, greift zentral in die Kinetik ein.

Im Idealfall ist die Hydrolyse im Latex viel schneller als die Kondensation, so dass in Gl. 4.1 gilt:

$$rC_{MPS}C_W \gg C_{triol}^2 \quad (4.2)$$

Unter diesen Bedingungen läuft in dem wasserreichen Latex fast nur die Hydrolyse ab und im wasserarmen Film dann die Kondensation.

Dieser einfache Fall wird nicht gezeigt. In Abb. 4.5-4.8 werden die schwierigen Fälle dargestellt, bei denen die Gefahr besteht, dass die Kondensation verfrüht auftritt oder durch Dekondensation wieder rückgängig gemacht wird. Bei den Berechnungen nach Gl. 4.1 wurde die Bedingung vorgegeben, dass die Kondensation im Film nach 24 h weitgehend abgeschlossen sein sollte. Variiert wurden das Verhältnis $r=k_H/k_C$ der Hydrolyse und der Kondensation und das Verhältnis $q=k_{-C}/k_C$ der Kondensation und Dekondensation (Gl. 4.1).

In Abb. 4.5 und Abb. 4.6 wurden die Hydrolyse und die Kondensation als intrinsisch gleich schnell ($r=1$) angenommen und keine Dekondensation zugelassen ($q=0$). Die Kondensation wurde somit als irreversibel behandelt. Im Film (Abb. 4.5) laufen die Hydrolyse und die Kondensation auf der gleichen Zeitskala von 24 h ab. Als Zwischenstufe erscheint deutlich das Triol, das aber mit der Zeit wieder verschwindet. Im Latex (Abb. 4.6) trennen sich die Zeitskalen der beiden Prozesse aber erheblich. Die Hydrolyse wird vom vielen Wasser sehr beschleunigt, während die Kondensation sich kaum verändert. Das Resultat dieser Simulation ist, dass der Latex nach einem Tag schon fast durchkondensiert ist.

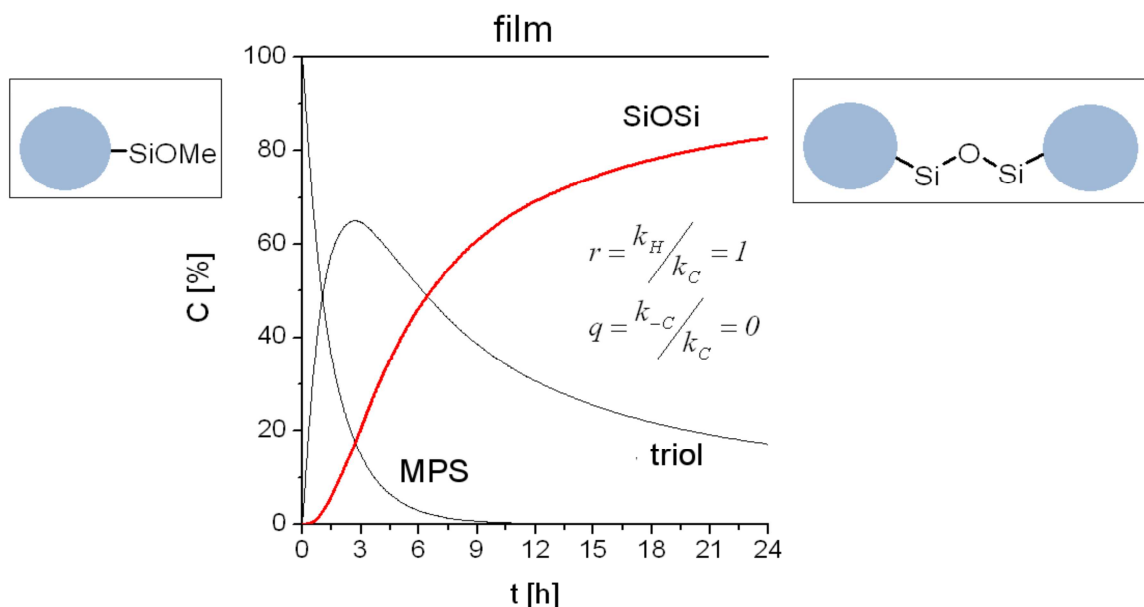


Abb. 4.5. Hydrolyse und irreversible Kondensation im Film (Abb. 4.4, Gl. 4.1)

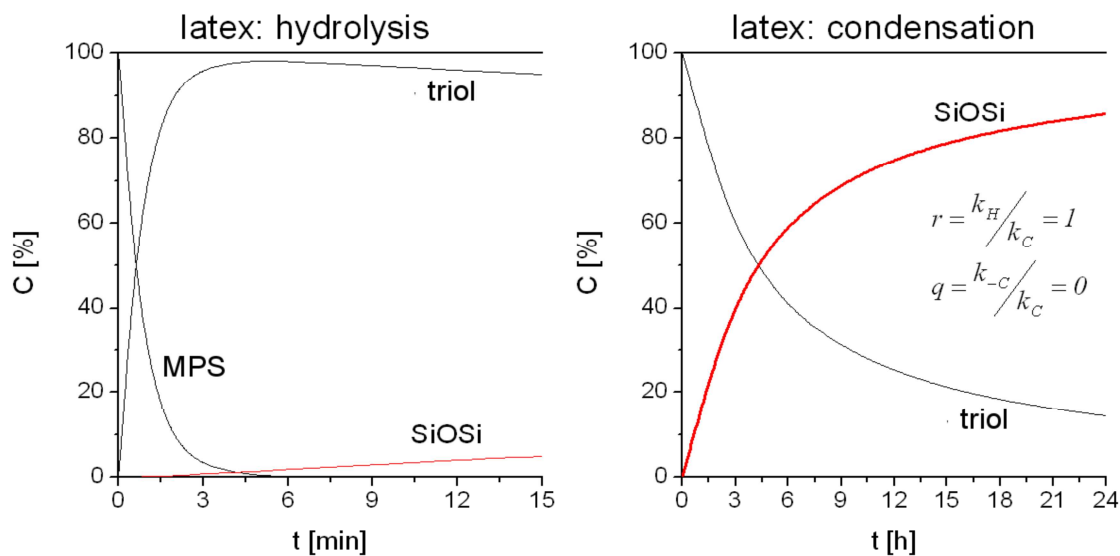


Abb. 4.6. Hydrolyse und Kondensation im Latex, entsprechend Abb. 4.5

In Abb. 4.7 wird gezeigt, wie enorm sich die Kondensation im Latex ändert, wenn mit $q=0.1$ eine merkliche Dekondensation zugelassen wird: Die Kondensation ist beinahe verschwunden und im Produkt dominiert das Triol. Diese Simulation beschreibt einen Latex, der langfristig fast kondensatfrei stabil bleibt. Er verdankt dies nicht einer schnellen Hydrolyse, die an den beiden Kondensationskurven in Abb. 4.7 praktisch nichts ändern würde, sondern ausschließlich der Dekondensation.

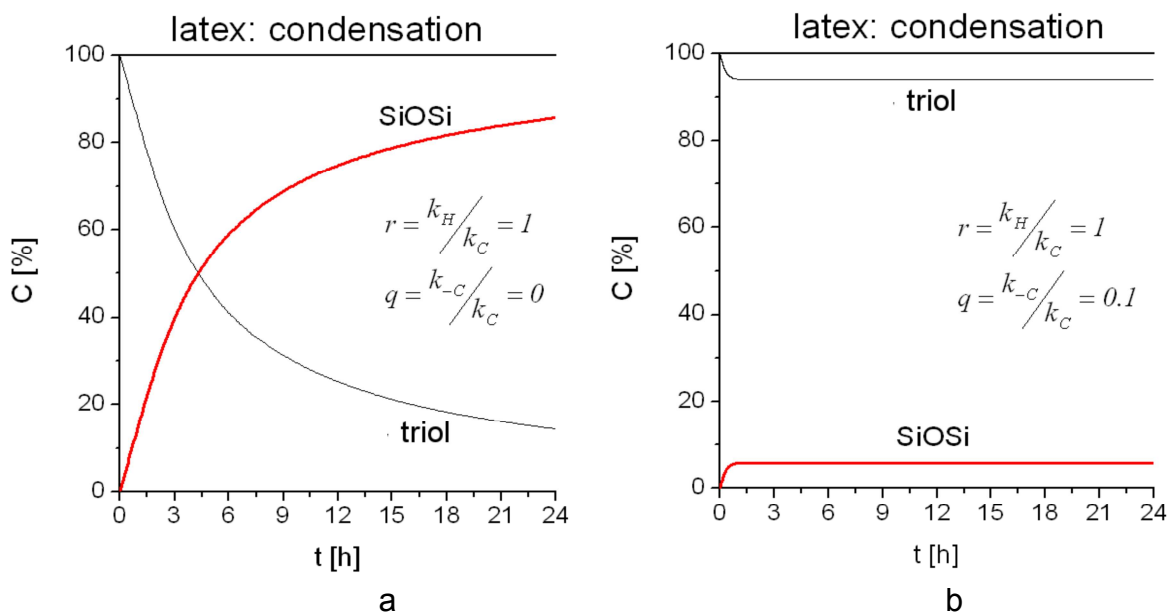


Abb. 4.7. Hydrolyse und Kondensation im Latex, Vergleich:
(a) ohne ($q=0$) (= Abb. 4.6b) und (b) mit starker Dekondensation ($q>0$)

Kritisch ist weiterhin der Fall in Abb. 4.8, in dem eine irreversible ($q=0$) Kondensation viel schneller angenommen wird als die Hydrolyse ($r=0.01$). Die Kondensation wird sowohl im Film als auch im Latex sehr beschleunigt, wobei im Film das Triol als Zwischenstufe kaum noch auftritt. Das Resultat dieser Simulation ist, dass der Latex schon in Stunden durchkondensiert.

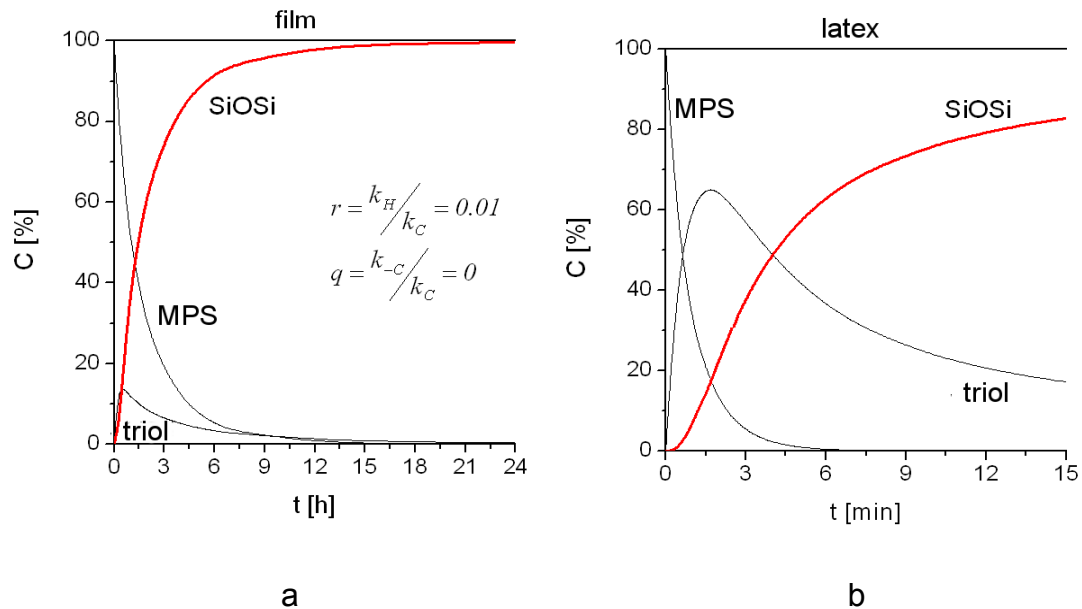


Abb. 4.8. Hydrolyse und irreversible Kondensation im (a) Film und (b) Latex, Kondensation viel schneller als Hydrolyse ($r \ll 1$)

4.2 Siedendes THF

Der Ablauf nach Abb. 4.4 konnte gänzlich dokumentiert werden. Mit GPC ließ sich nur die Kondensation analysieren, aber nicht zugleich die Hydrolyse. Die beiden GPC-Peaks des MPS in seiner originalen SiOMe_3 - und seiner hydrolysierten SiOH_3 -Form überdeckten sich. Die Hydrolyse konnte dann aber separat mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vermessen werden. Mit MALDI wurden die Produkte identifiziert.

4.2.1 GPC: Kondensationsrate

Bei der GPC werden die Moleküle nach ihrer Größe getrennt. In einer stationären Phase aus porösen Polymer ist die Retentionszeit für kleinere Moleküle länger als die für größere Moleküle. Durch die Kondensationsreaktion des MPS kann dieser Effekt ausgenutzt werden.

Die GPC-Diagramme (Agilent Technologies Series 1100, Säulen 1xPL-Gel Mixed D, 2xPL Oligopore) in Abb. 4.9-4.13 zeigen die Kondensation bei verschiedenen pH-Werten. Den umfassendsten Überblick über das Reaktionsgeschehen gewährt Abb. 4.9 bei pH = 4. In den GPC-Kurven sieht man die Peaks des Monomeren (mono), einer Gruppe von Oligomeren (oligo) und kurzkettiger Polymere (poly). Der mono-Peak zeigt nicht nur das MPS selbst an, sondern auch seine Hydrolyseprodukte. Dieser Peak verschwand innerhalb eines Tages, wobei sich zugleich die Peaks der Oligomeren aufbauten. In einigen Tagen gingen diese dann langsam in die Polymeren über. Die Umsatzkurven der verschiedenen Komponenten werden in Abb. 4.9 gezeigt.

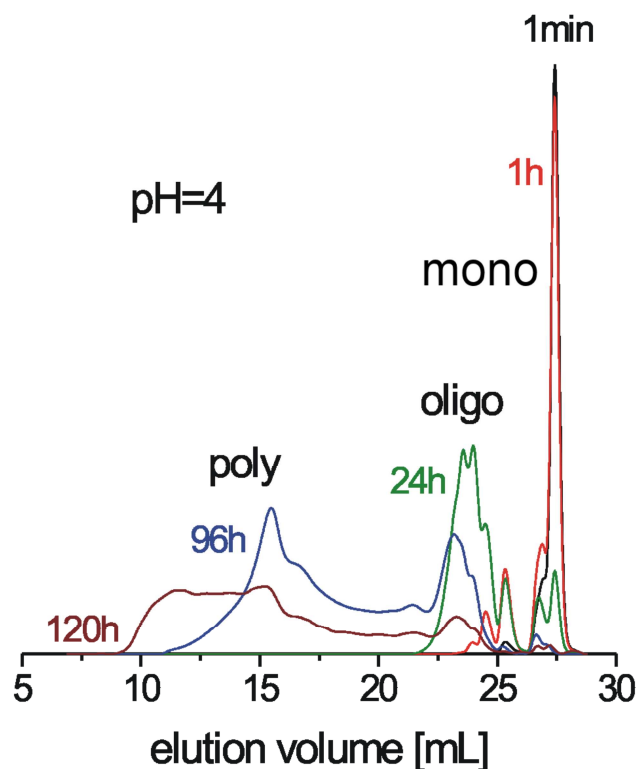


Abb. 4.9. GPC-Kurven zur Kondensation des MPS bei pH = 4

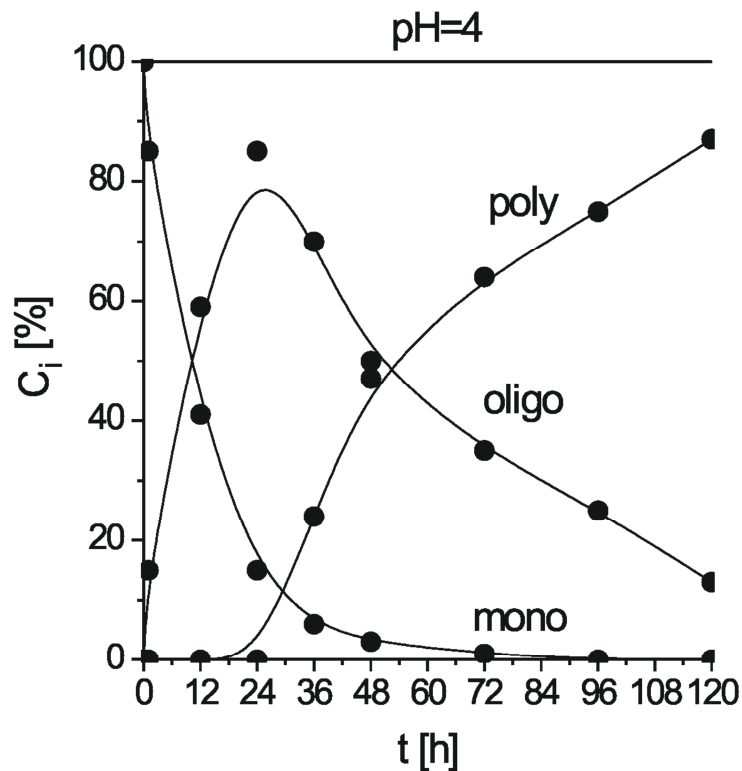


Abb. 4.10. Umsatzkurven der Komponenten aus Abb. 4.9

Im noch stärker sauren Milieu, bei pH = 3, liefen die Reaktionen schneller. Der mono-Peak war schon nach Minuten verschwunden (Abb. 4.11a). Danach lag für lange Zeit nur ein Oligomergemisch vor, aus dem sich nur langsam Polymere bildeten (Abb. 4.11b).

Bei höheren pH-Werten waren alle Prozesse langsamer (Abb. 4.12 und Abb. 4.13), ganz extrem im Neutralen bei pH = 7 (Abb. 4.13), wo sich die Prozesse auch nach einer Woche noch im Anfangsstadium befanden. Im Basischen, bei pH = 9, war die Reaktion dann wieder sehr viel schneller und zeigte eine klare Tendenz zu einer Oligomerenstruktur, im Vergleich zur Produktvielfalt bei niedrigen pH-Werten. (Abb. 4.14).

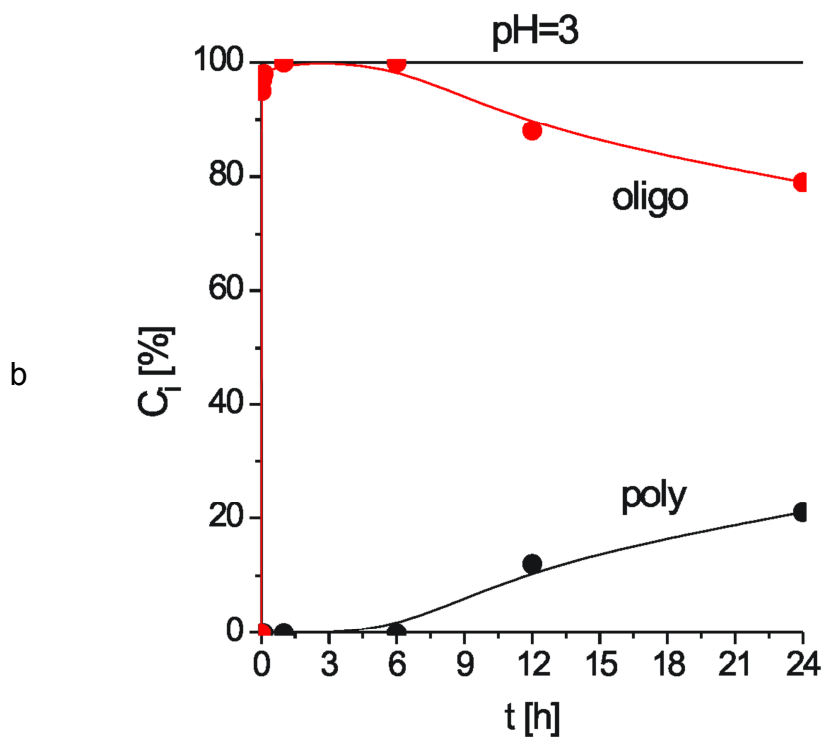
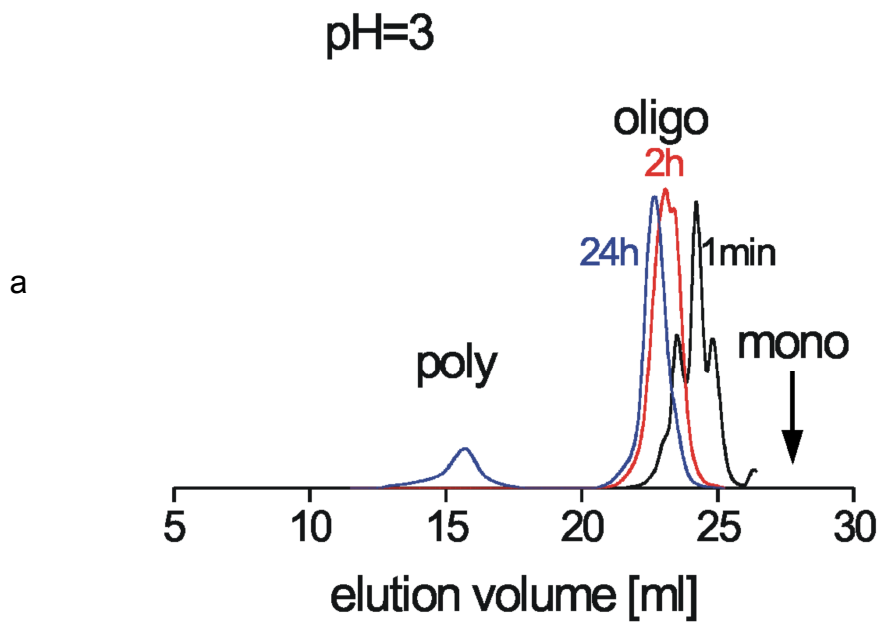


Abb. 4.11. Kondensation des MPS bei $pH = 3$: (a) wie Abb. 4.9, (b) wie Abb. 4.10

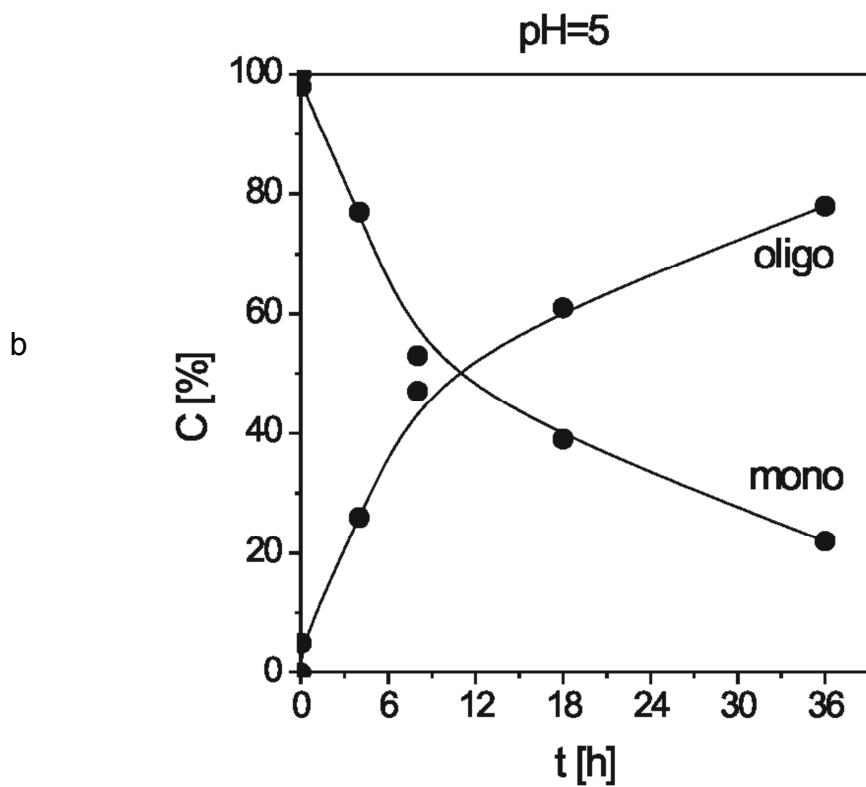
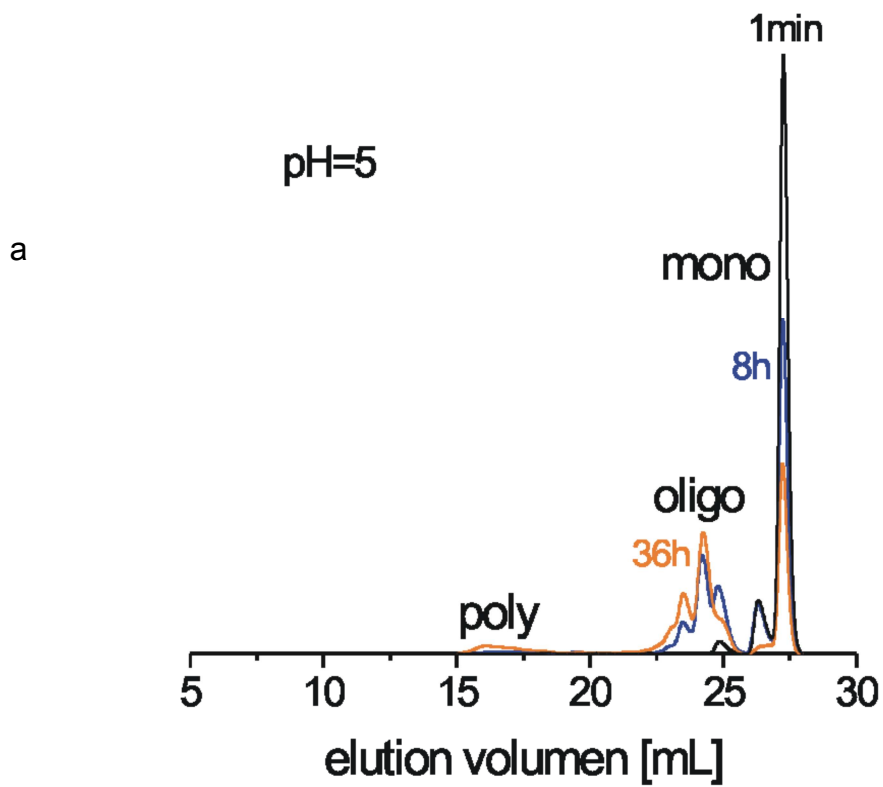
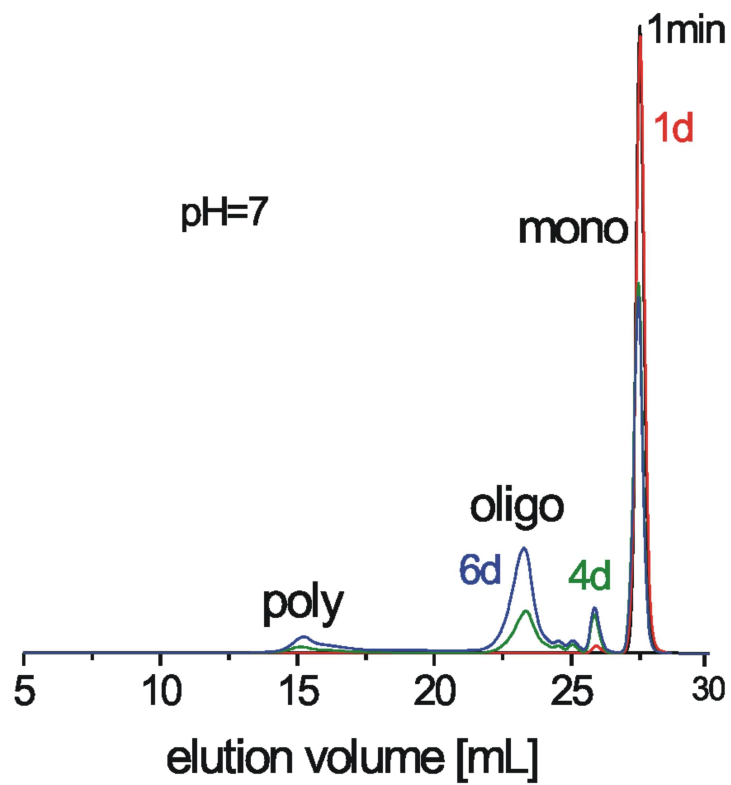


Abb. 4.12. Kondensation des MPS bei pH = 5: (a) wie Abb. 4.9, (b) wie Abb. 4.10

a



b

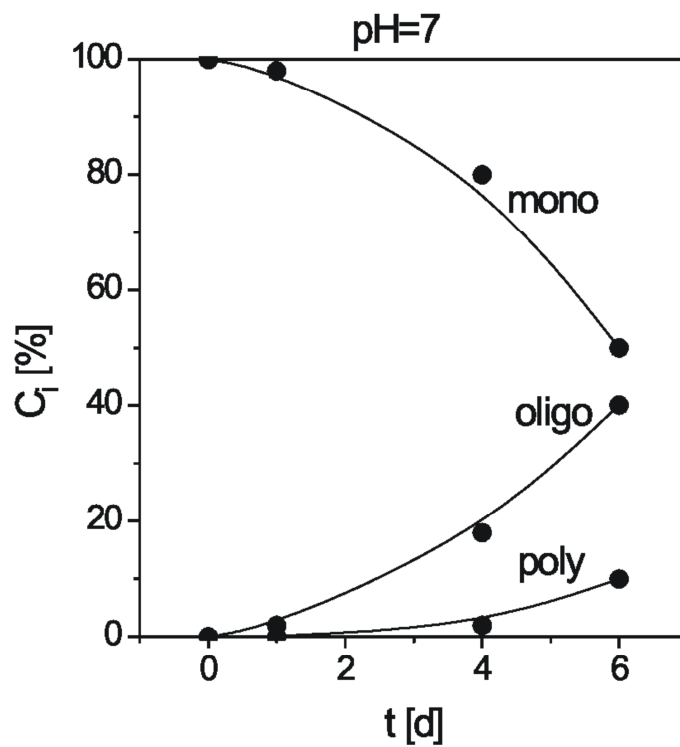
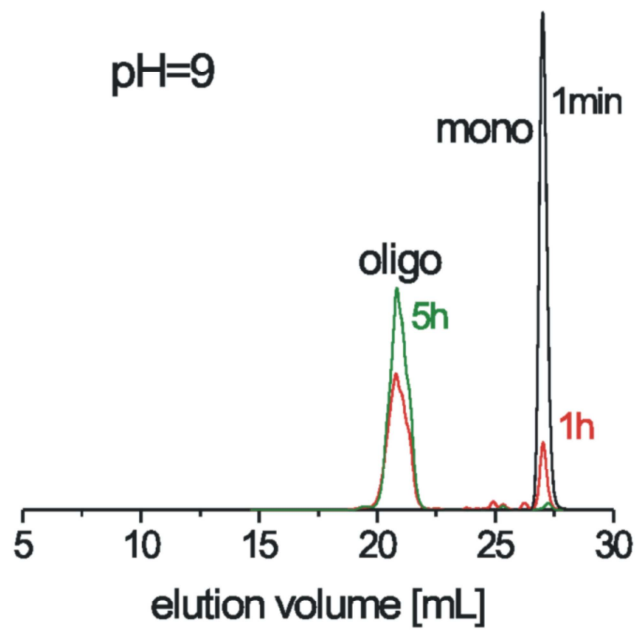


Abb. 4.13. Kondensation des MPS bei $pH = 7$: (a) wie Abb. 4.9, (b) wie Abb. 4.10

a



b

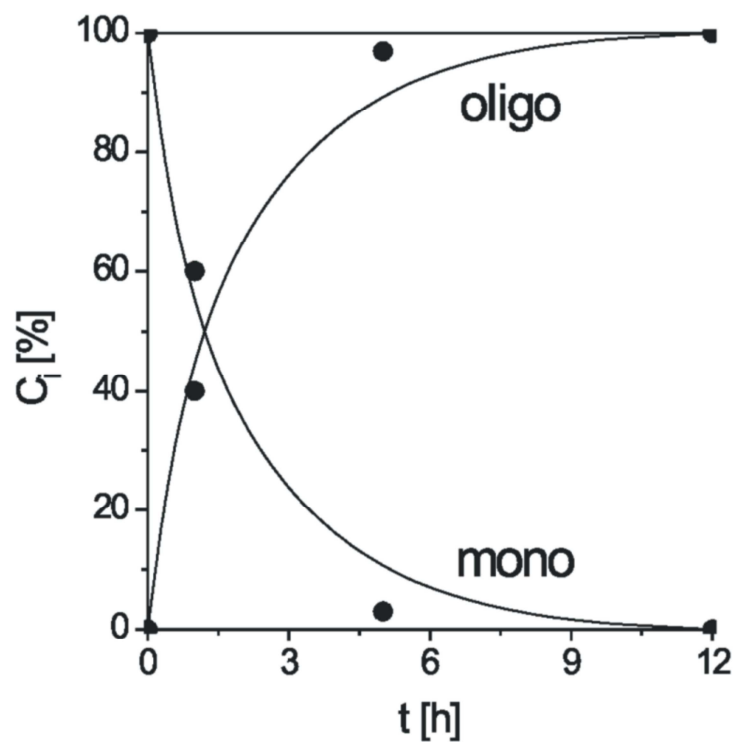


Abb. 4.14. Kondensation des MPS bei pH = 9: (a) wie Abb. 4.9, (b) wie Abb. 4.10

Die Zeitkurven des mono-Peaks in Abb. 4.15 machen die saure und basische Katalyse augenfällig.

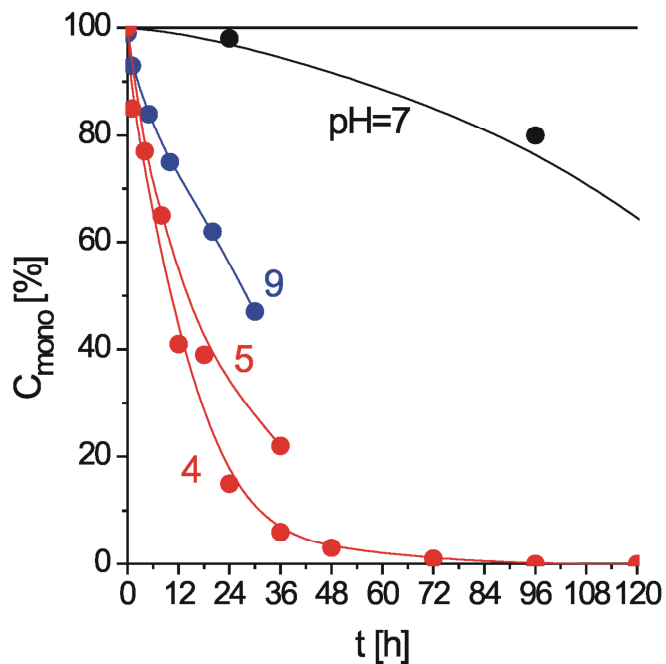


Abb. 4.15. Umsatzkurven der Kondensation als Funktion des pH-Werts

Noch eindrucksvoller ist Abb. 4.16, in der die Halbwertszeiten der Kondensation angegeben sind. Die unkatalysierte Kondensation bei $\text{pH} = 7$ ist bei weitem langsamer als die katalysierte bei $\text{pH} < 7$ und $\text{pH} > 7$.

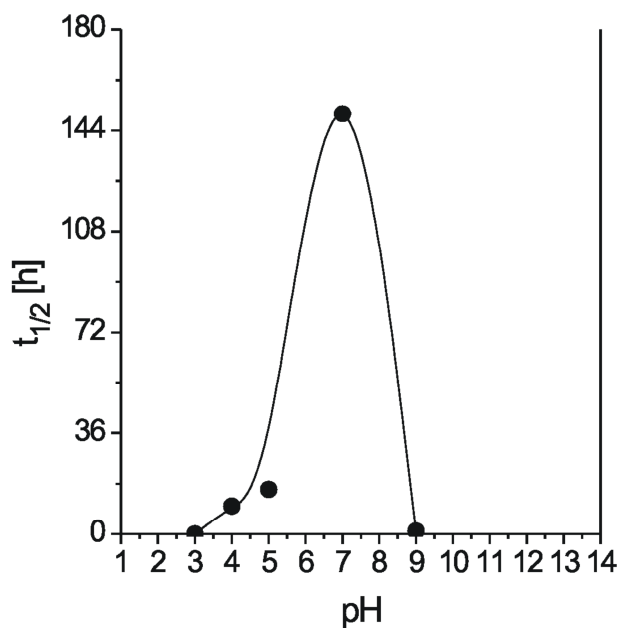


Abb. 4.16.
Halbwertszeiten $t_{1/2}$
aus Abb. 4.15

4.2.2 MALDI: Oligomere

Die Matrix-unterstützte Laser Desorption/Ionisation (MALDI) ist ein Verfahren, dass sich gekoppelt mit einer Massenspektrometrie besonders gut eignet um große Moleküle und Polymere zu detektieren.

Mit MALDI-Spektren (Axima Tof², Shimadzu) wurde versucht, die Produkte zu identifizieren^{77,78}. Spektren des Frühstadiums, in dem die GPC nur die Monomeren zeigten, ließen sich leider nicht interpretieren, weil die Molmassen des Monomers MPS in seiner SiOMe- und SiOH-Form zu klein waren, oder sich mit den Molmassen der Matrix überlagerten und so nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Hydrolyse konnte somit nicht charakterisiert werden. Die im Spätstadium auftretenden Polymeren waren wiederum zu langkettig. Die MALDI-Spektren in dem von den Oligomeren dominierten Zwischenstadium waren aber sehr informativ.

Die Oligomerengruppe in den GPC-Elugrammen wird nochmals in Abb. 4.17 gezeigt. Im Säuren sind die Muster stets ähnlich. Die Oligomeren vom Dimeren an können abgezählt werden. Beim Octameren bricht die Serie jedoch plötzlich ab. Mit den MALDI-Spektren ließ sich dieser Befund erklären. Die Kondensation führt im Frühstadium erst zu linearen Oligomeren (Abb. 4.18). Die kurzen davon schließen sich aber dann nach Abb. 4.19 zu einfachen Ringen, die danach nach Abb. 4.20 anellieren, bis ein nahezu vollständiger Käfig entsteht⁴⁶⁻⁴⁹. Die durchnummerierten Ringe erscheinen im MALDI-Spektrum in Abb. 4.21. Die Käfigbildung erklärt, warum sich die Oligomeren jenseits des Octameren kaum noch vergrößern. Der geschlossene Käfig, der als Silsesquioxan bekannt ist, ist in Abb. 4.22 gezeichnet^{79,80}. Er stellt einen natürlichen Endpunkt dar. Im Basischen entsteht dieser Käfig unmittelbar. Seine Vorstufen erscheinen im Elugramm für pH = 9 in Abb. 4.17 fast gar nicht.

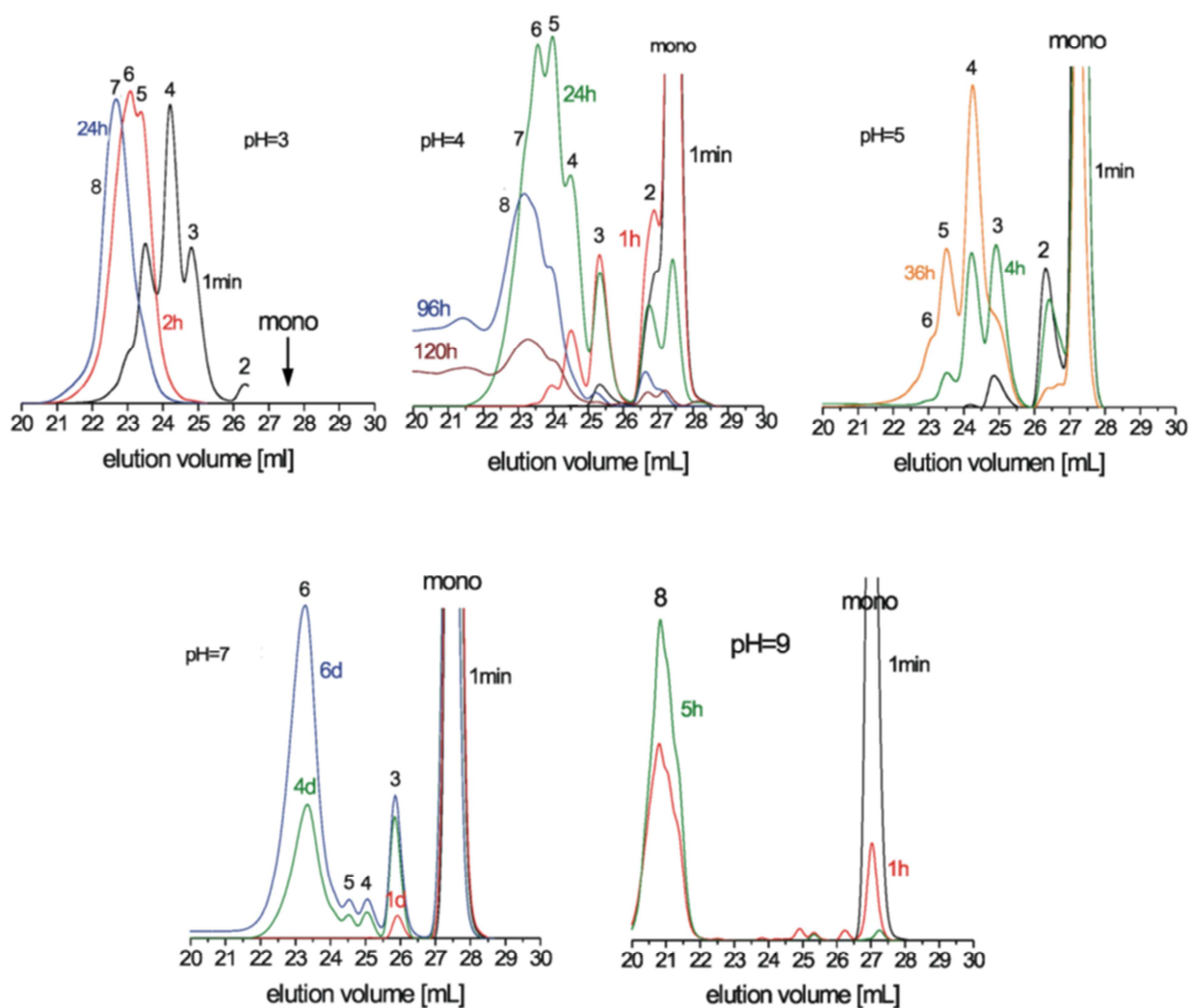


Abb. 4.17. GPC-Kurven aus Abb. 4.9-4.14, Ausschnitt der Oligomeren

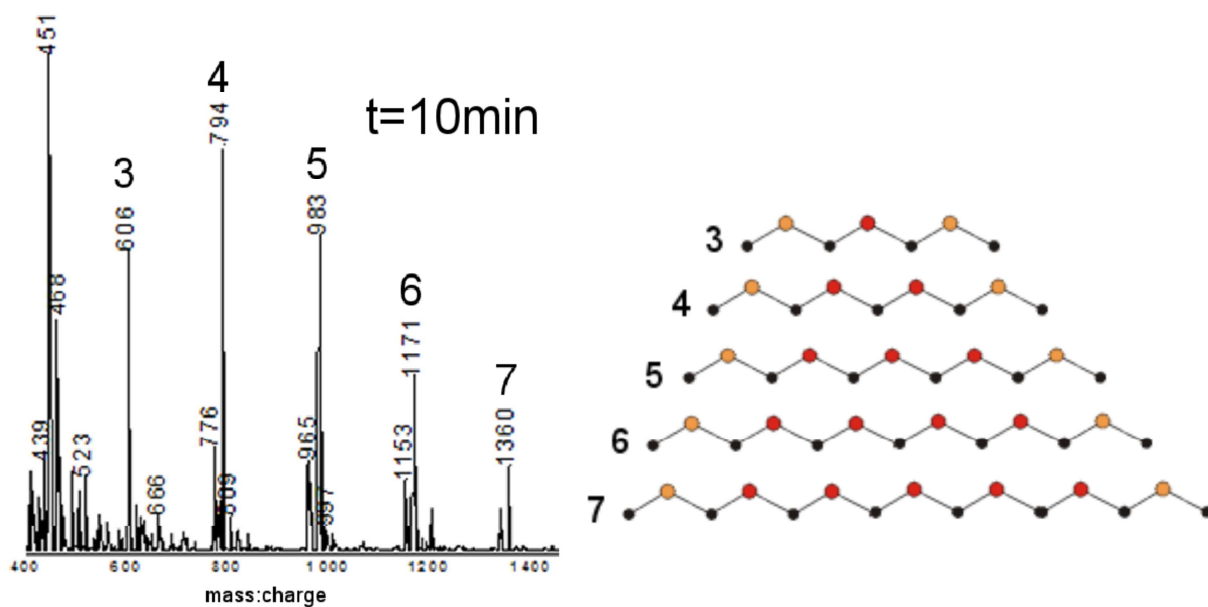


Abb. 4.18. MALDI-Spektrum für pH = 3 nach 10 min Reaktionszeit

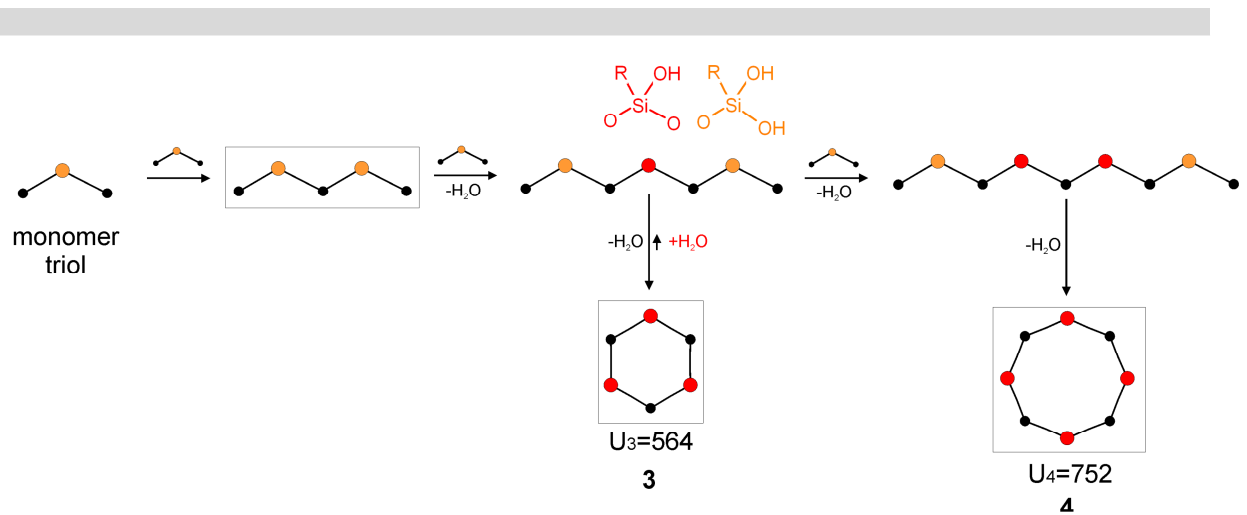


Abb. 4.19. Ablauf in den Frühstadien der Kondensation: kurze Oligomere und einfache Ringe

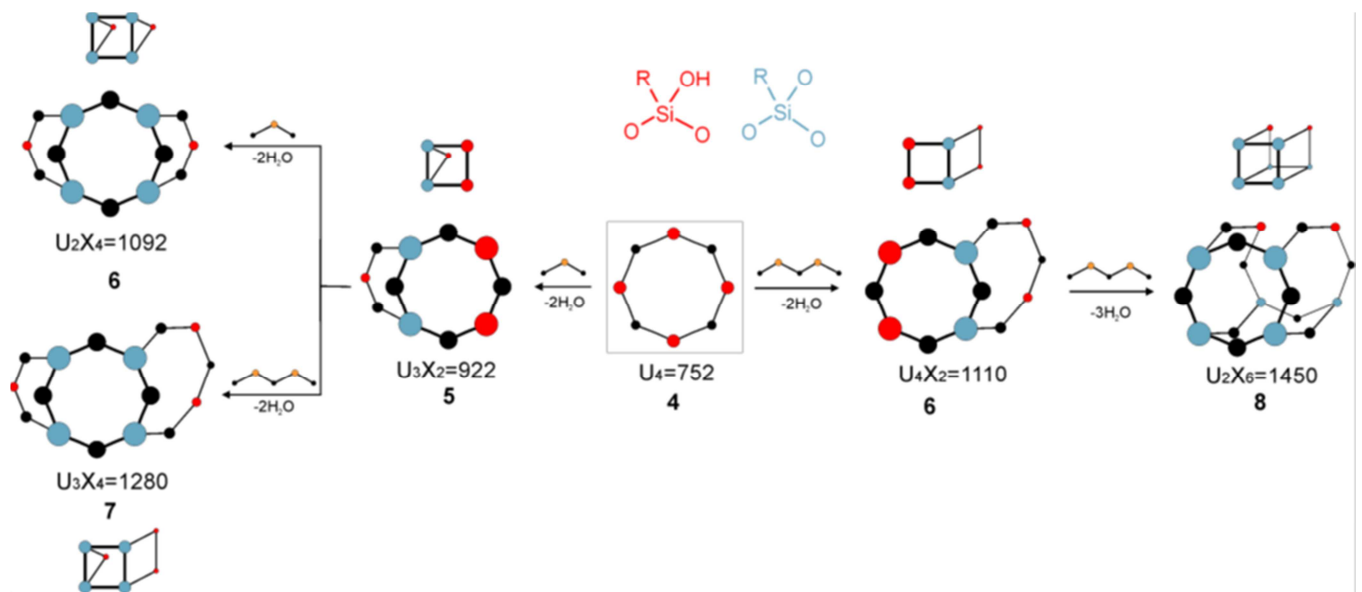


Abb. 4.20. Ablauf in den späteren Stadien der Kondensation: annelierte Ringe

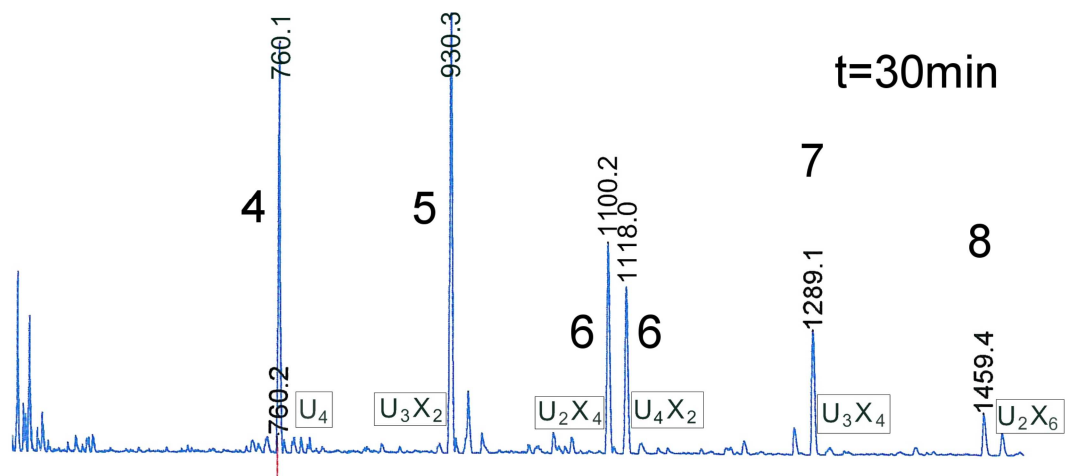
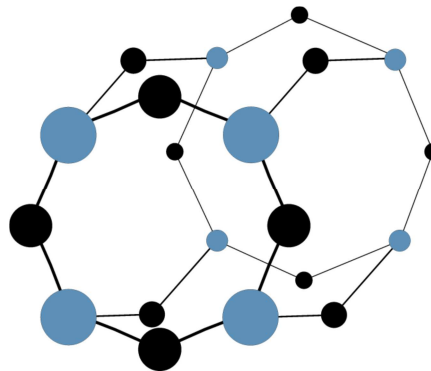


Abb. 4.21. MALDI-Spektrum für pH = 3 nach 30 min Reaktionszeit

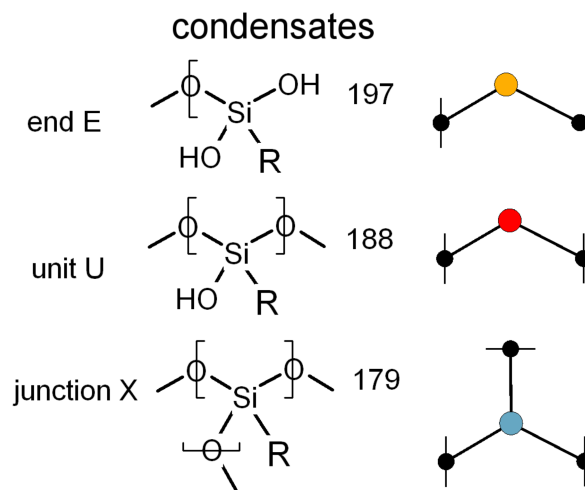
Abb. 4.22.
Käfigmolekül des
Silsesquioxans



Die MALDI-Analyse lieferte auch noch eine erste Information zur Hydrolyse: Alle Oligomeren trugen SiOH-Funktionen und keine SiOMe-Funktionen, was auf eine Hydrolyse hinweist, die viel schneller abläuft als die Kondensation⁸¹⁻⁸³. Dies wird im nächsten Abschnitt quantifiziert.

Leider nahm die Zahl dieser SiOH-Funktionen mit der Zeit ab. In Abb. 4.18-4.20 wurde ein spezieller Farbcode verwendet, der in Abb. 4.23 erklärt wird. Unterschieden wird zwischen Einheiten, die zwei, eine oder keine SiOH-Funktion tragen. Die Annelierung der Ringe führt zu Molekülen mit immer weniger reaktiven SiOH-Funktionen. Der geschlossene Käfig des Silsesquioxans schließlich trägt gar keine SiOH-Funktionen mehr.

Abb. 4.23.
Farbcode des Siliziums
für Abb. 4.15-4.17:
Kettenenden (orange) und
-einheiten (rot) sowie
Verzweigungspunkte (blau)



Dies ist unwillkommen. Wenn die Kondensation im Latex wirklich so weit fort-schreitet, enthält er kaum noch freie, reaktive SiOH-Funktionen, die für die interparti-kuläre Kondensation im Film unabdingbar sind. In Abb. 4.24 wird demonstriert, wie die Kondensation allmählich die Konzentration der SiOH-Funktionen verringert. Die Daten wurden aus den GPC-Kurven extrahiert. Anfangs trägt jedes MPS drei SiOH-

Funktionen. Dann verringert sich diese Zahl, und zwar langsamer, wenn sich nur lineare Oligomere bilden (Abb. 4.18) und schneller, wenn Ringe entstehen (Abb. 4.20). Der graue Bereich in Abb. 4.24 wird von diesen Extremen begrenzt. Wie man sieht, verlieren die MPS-Einheiten durch die Kondensation erheblich an SiOH-Funktionen.

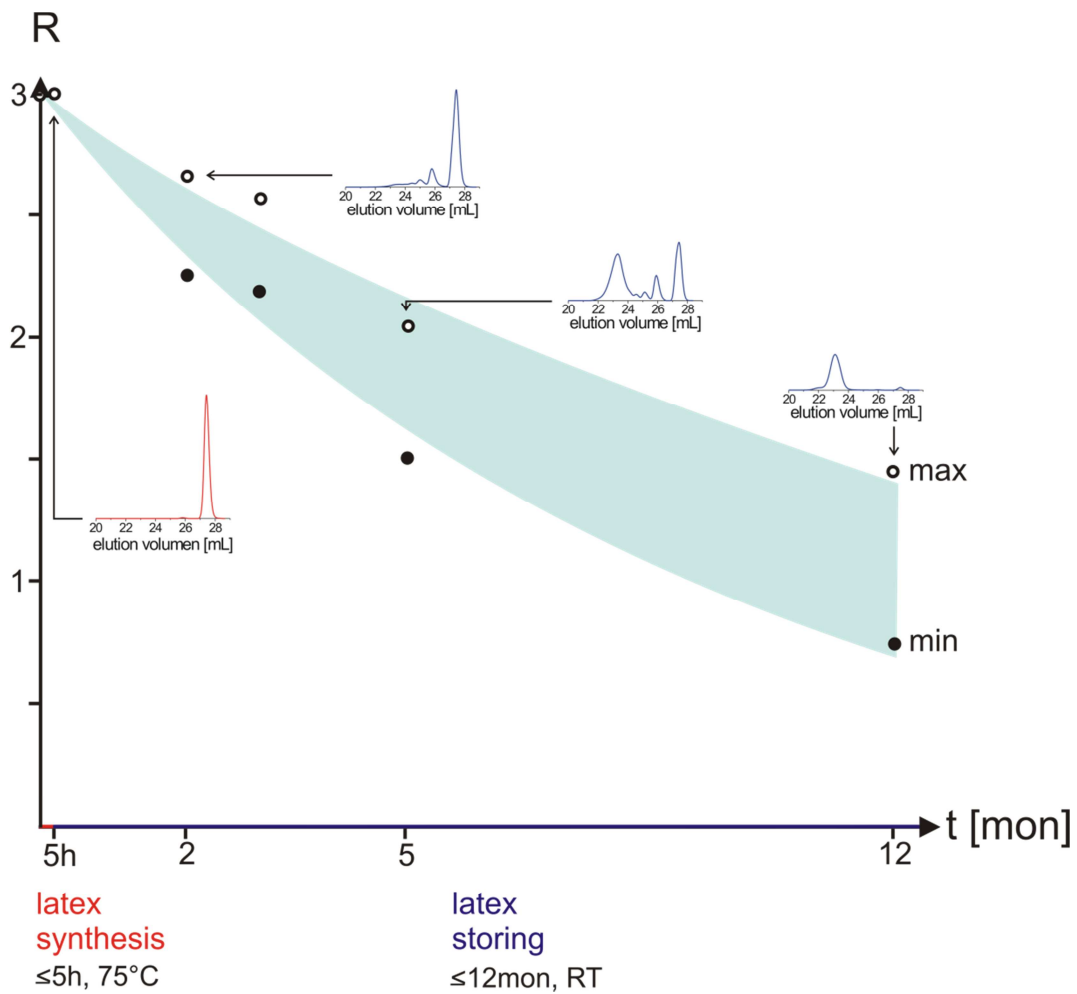
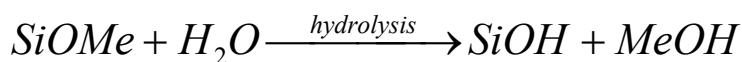


Abb. 4.23. SiOH: MPS trägt anfang nach der schnellen Hydrolyse $R = 3$ SiOH-Funktionen, verliert diese aber stetig durch Kondensation

4.2.3 ^1H -NMR: Hydrolyse

Da in den GPC-Elugrammen die Hydrolyse $\text{SiOMe} \rightarrow \text{SiOH}_3$ des MPS zur Trisäure wegen Peaküberlagerung nicht sichtbar war, wurde sie mit ^1H -NMR-Spektroskopie in deuteriertem THF vermessen (Bruker DRX500)^{67,84-88}. Das Spektrum des MPS wird in Abb. 4.25 gezeigt. Für die Hydrolyse sind nur die Protonen der Methoxyfunktionen am Silizium entscheidend, deren chemische Verschiebung bei 3.52 ppm liegt. Der Peak der SiOMe-Gruppen ist besonders markant.

Dieser Peak und der bei der Hydrolyse nach



hinzukommende Peak des Methanols (Abb. 4.26) wurden für die kinetische Analyse verwendet.

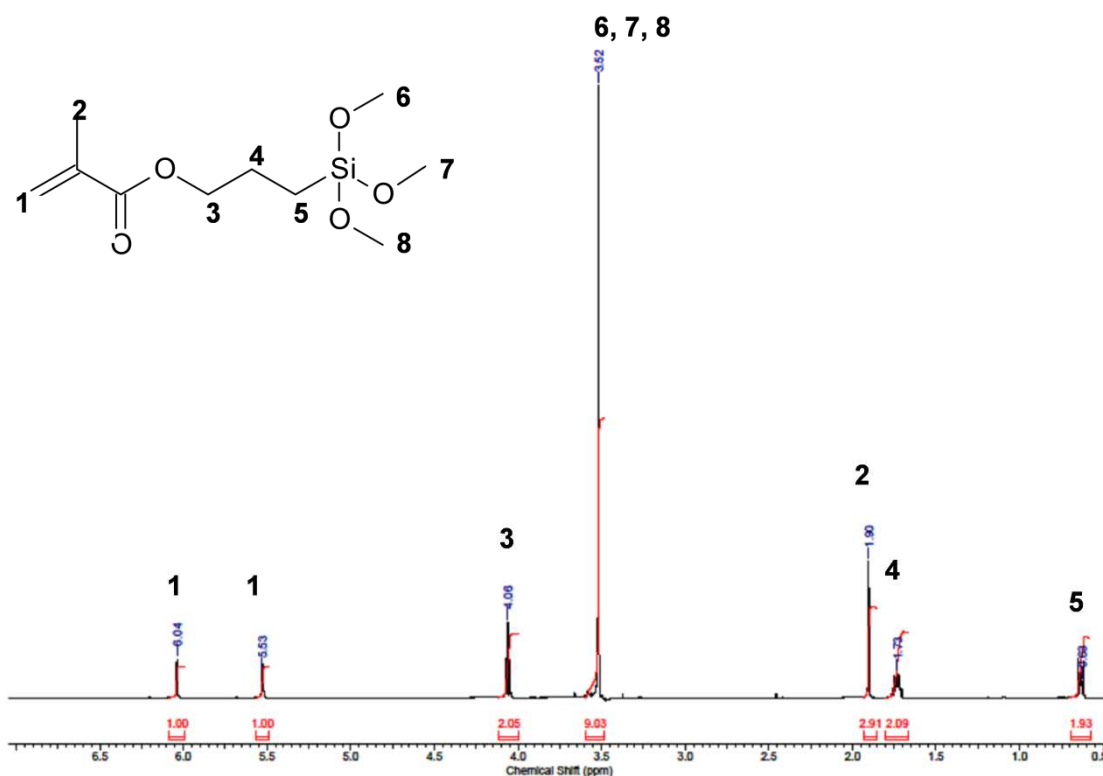
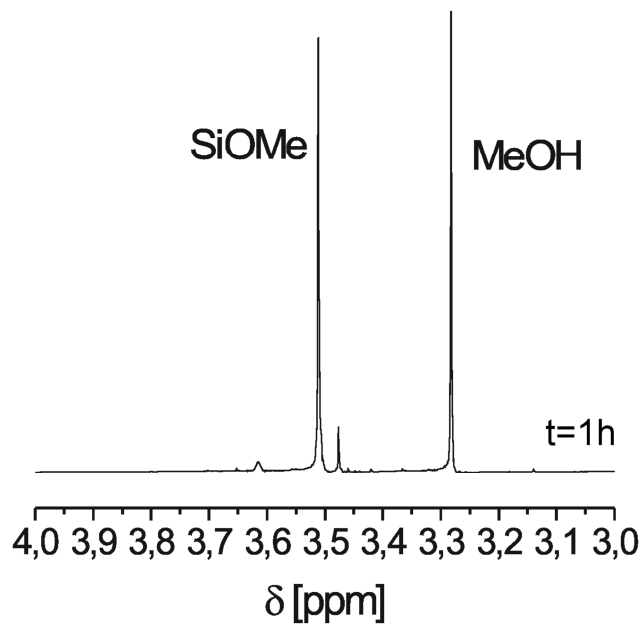


Abb. 4.25. ^1H -NMR-Spektrum des MPS

Abb. 4.26.
 ^1H -NMR-Spektrum
 des MPS, gemischt
 mit Methanol



In Abb. 4.27 ist der Verlauf der Hydrolyse bei $\text{pH} = 4$ dokumentiert. In wenigen Stunden verschwand der SiOMe-Peak und der MeOH-Peak kam auf.

Äußerst wichtig ist Abb. 4.28: Sie zeigt den Verlauf der Kondensation gemäß Abb. 4.4 und den der Hydrolyse gemäß Abb. 4.27. Die Kondensation ist bei weitem langsamer als die Hydrolyse, um den Faktor 12. Dies entspricht dem gewünschten Idealfall.

Abb. 4.27.
 Umsatzkurven
 zur Hydrolyse
 $\text{pH} = 4$

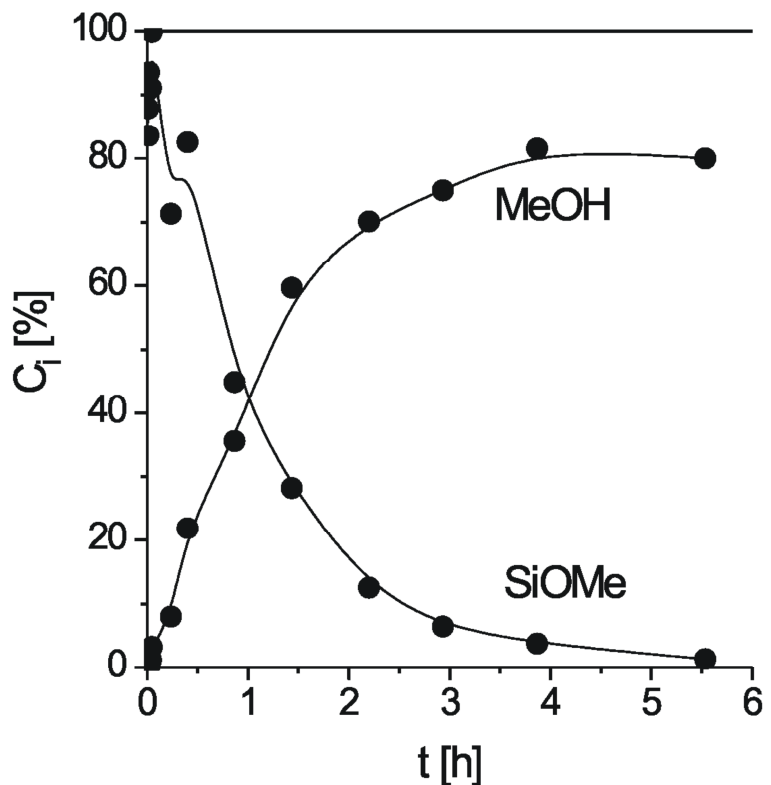
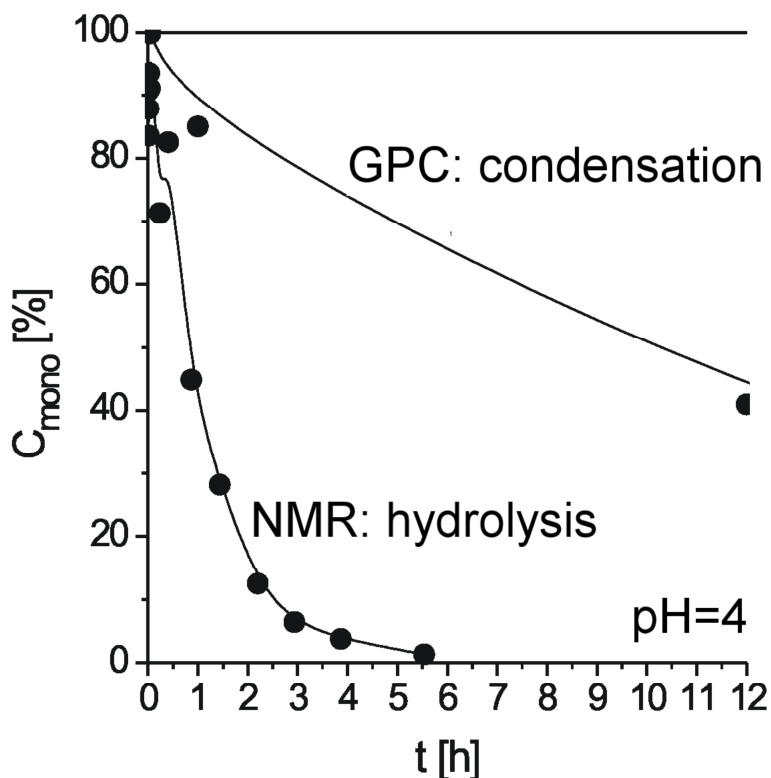


Abb. 4.28.
Vergleich der
Hydrolyse (NMR) und
der Kondensation (GPC)
des MPS bei pH = 4



4.3 Raumtemperatur

Die Hydrolyse und Kondensation wurde mit der Kombination GPC-NMR auch bei Raumtemperatur analysiert, bei pH = 4, pH = 7 und pH = 9. Die GPC-Studien wurden über lange Zeiten ausgedehnt, teils über Jahre, die NMR-Studien nur über kurze Zeiten.

Die NMR-Studien wurden sehr detailliert durchgeführt. In deuteriertem THF wurden 100 mg des MPS gelöst und direkt vor der NMR-Analyse mit 30 mol/mol einer Pufferlösung (Certipur) versetzt, mit der der pH-Wert eingestellt wurde. In Abb. 4.29 wird eine Spektrenserie gezeigt, die bei pH = 4 aufgenommen wurde. Wie in Abb. 4.26 wird nur der Ausschnitt gezeigt, in dem die Signale der SiOMe-Funktionen und des Methanols erscheinen.

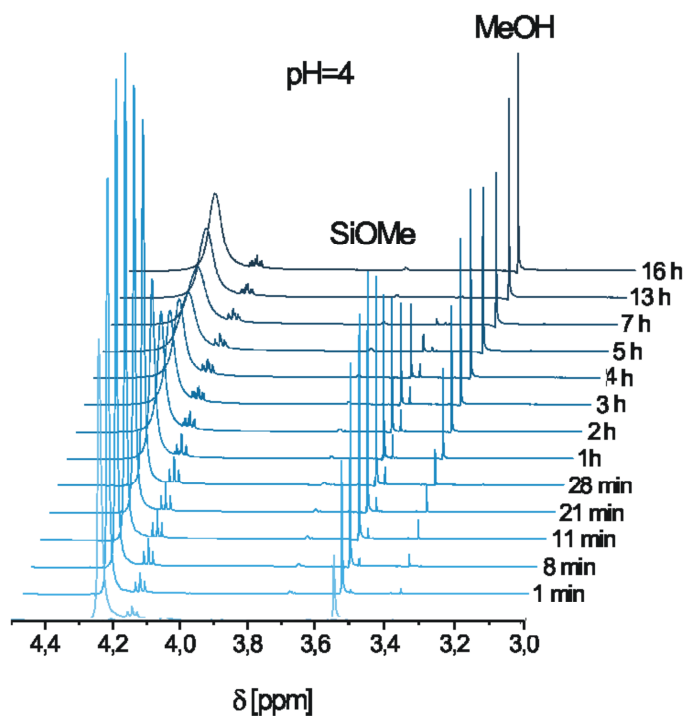


Abb. 4.29. NMR-Spektrum der Hydrolyse bei pH=4 und RT

In Abb. 4.30-4.32 werden die Serien aller GPC-Elugramme und NMR-Spektren präsentiert. Die GPC-Kurven zeigen das vertraute Muster der Monomeren, nur mit dem Unterschied, dass bei pH = 9 ganz einseitig der geschlossene Käfig des Silsesquioxans (Abb. 4.17) erscheint. Die basische Reaktion eignet sich somit geradezu als Synthesevorschrift für diesen Käfig.

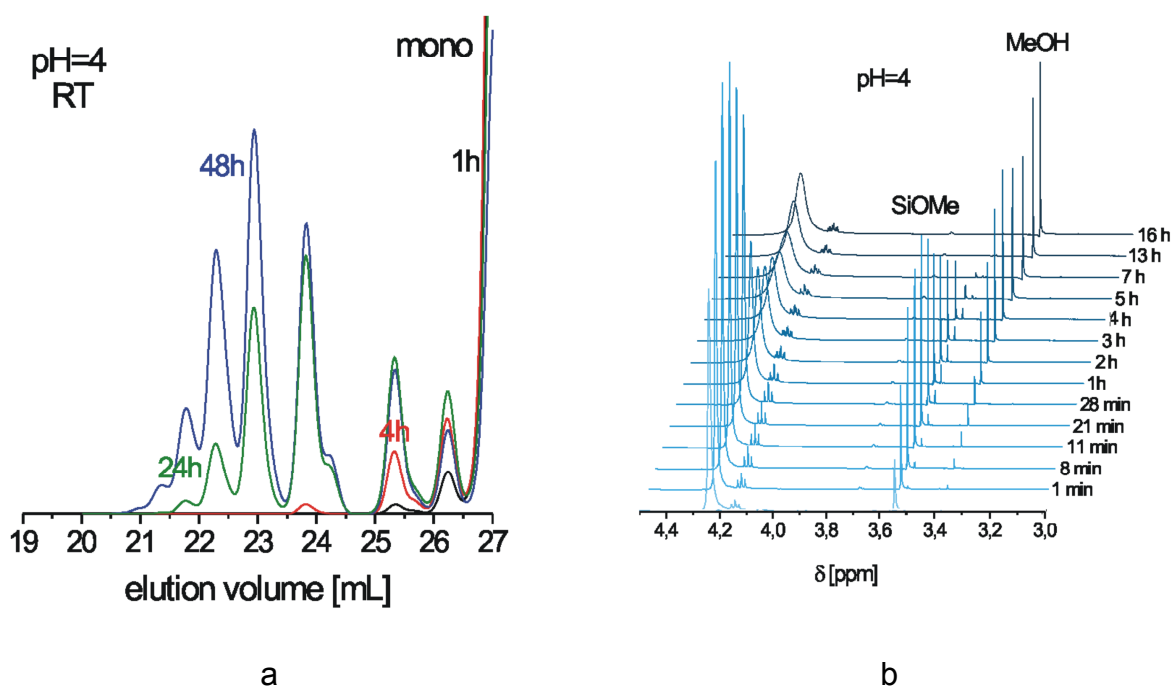


Abb. 4.30. Kinetik bei RT und pH = 4:

(a) GPC-Kurven für die Kondensation, (b) NMR-Spektren für die Hydrolyse

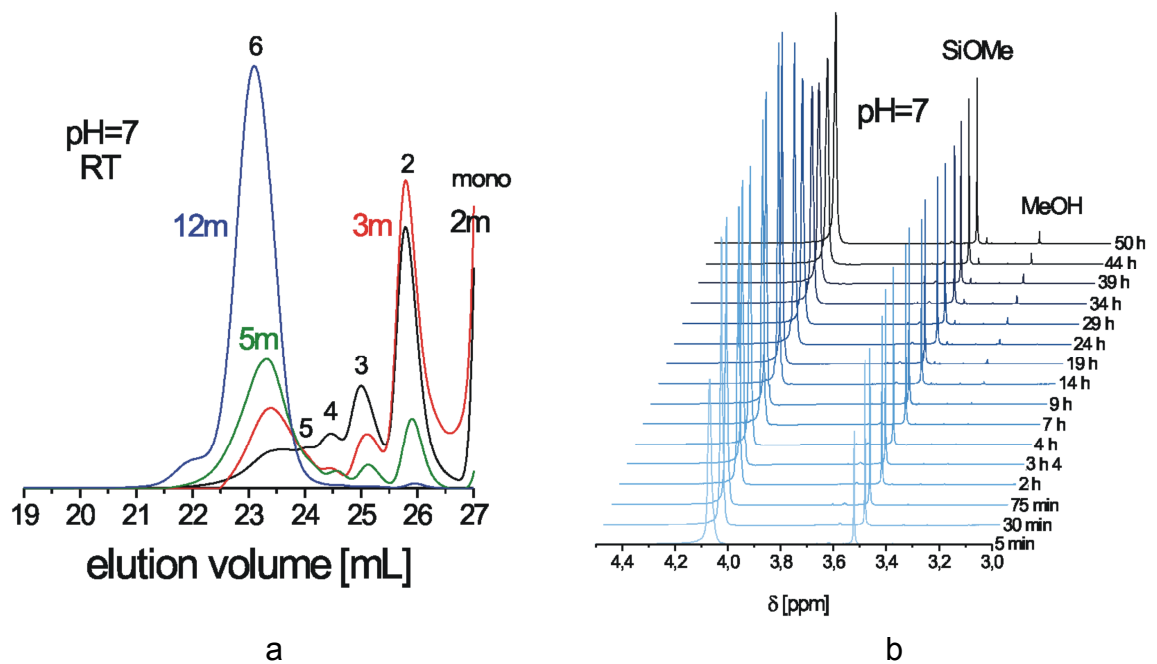


Abb. 4.31. Kinetik bei Raumtemperatur und pH = 7:
(a) GPC-Kurven für die Kondensation, (b) NMR-Spektren für die Hydrolyse

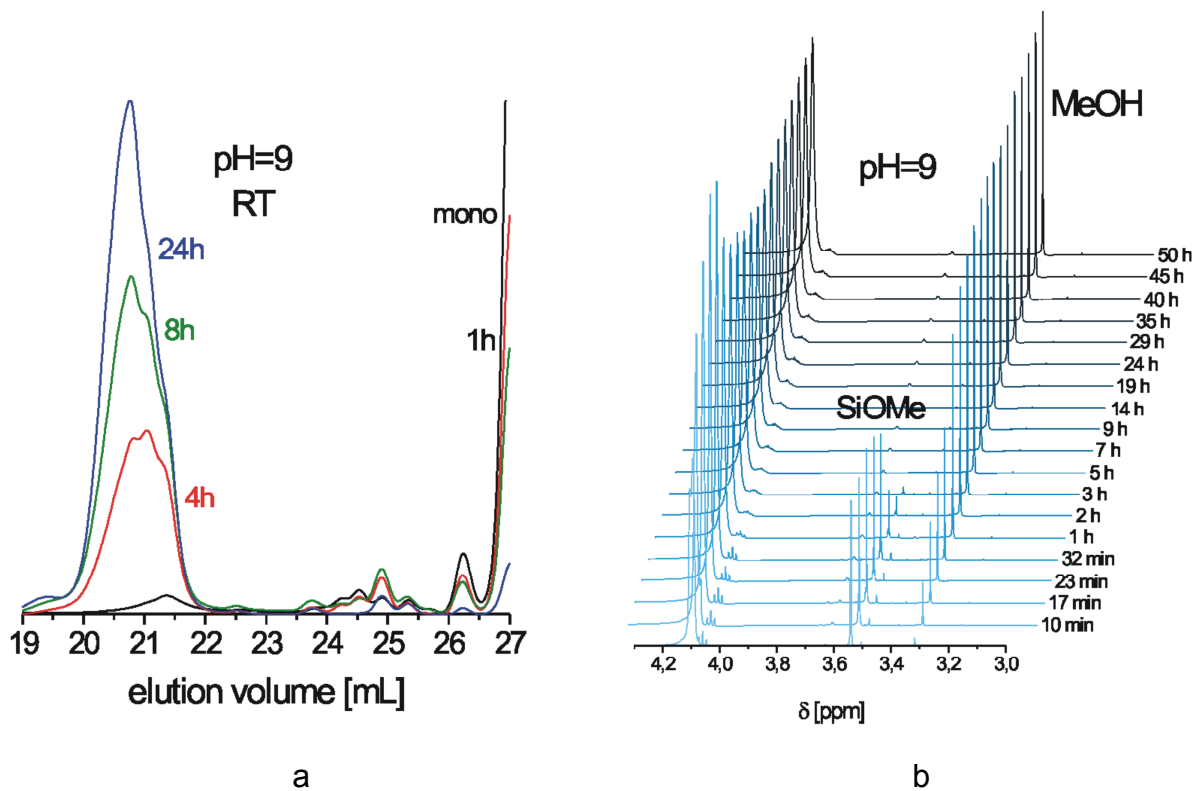
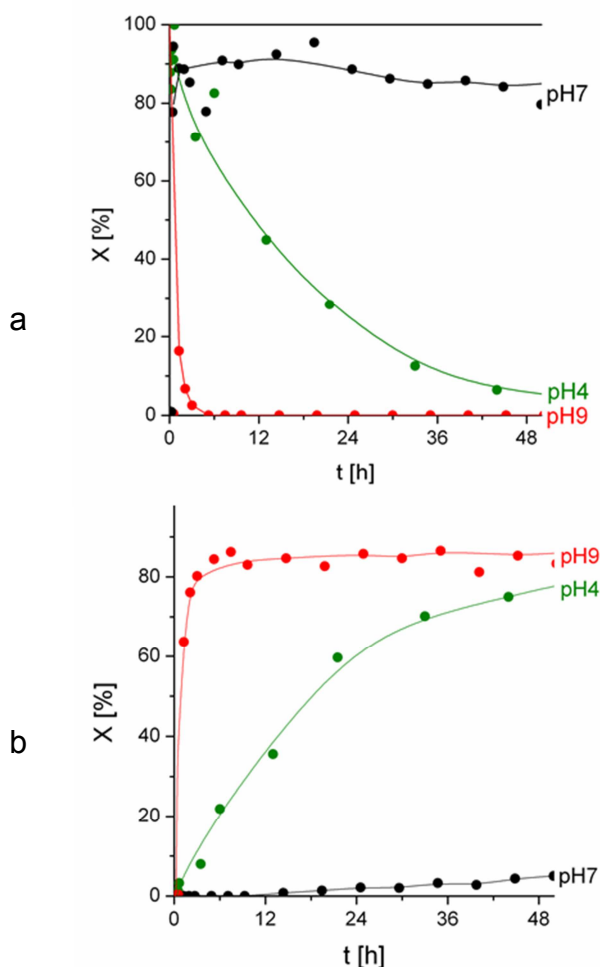


Abb. 4.32. Kinetik bei Raumtemperatur und pH = 9:
(a) GPC-Kurven für die Kondensation, (b) NMR-Spektren für die Hydrolyse

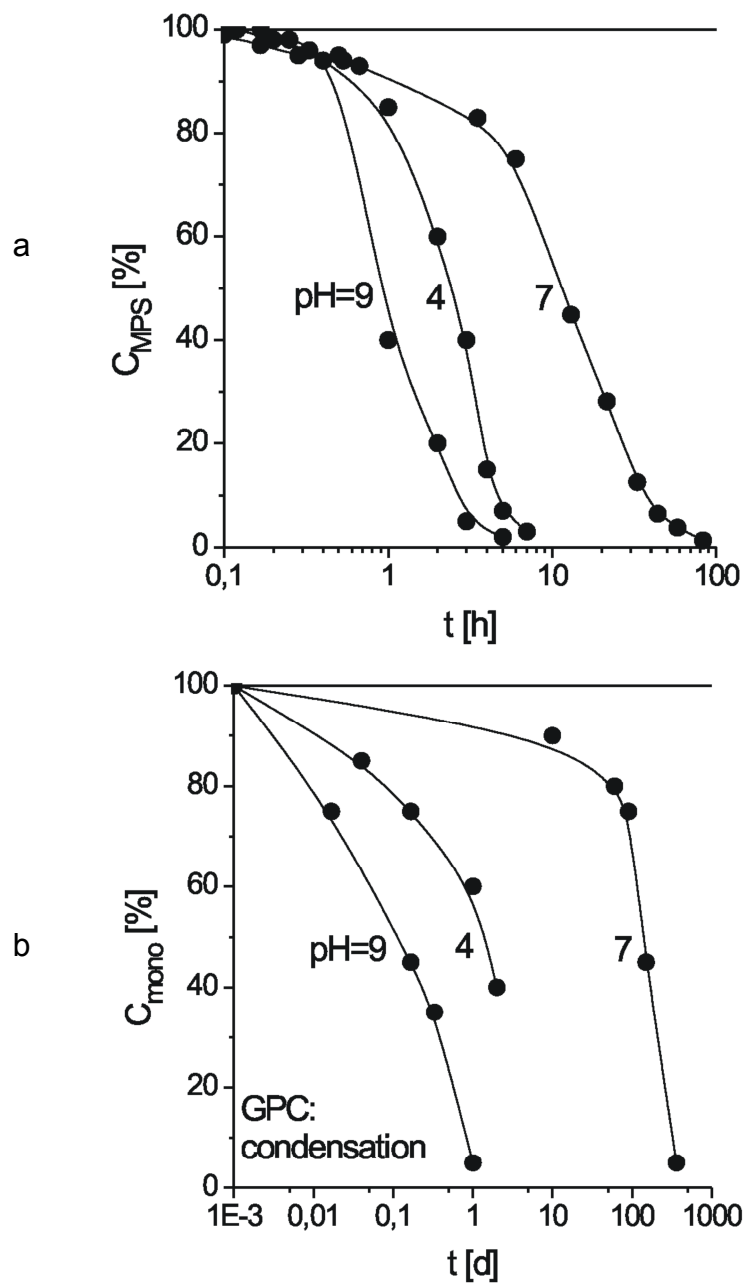
Abb. 4.33.
 Umsatzkurven
 der Hydrolyse des MPS
 bei Raumtemperatur
 bei verschiedenen pH-Werten:
 (a) SiOMe-Peak des MPS,
 (b) MeOH-Peak des Methanols



Die NMR-Spektren liefern die Umsatzkurven der Hydrolyse in Abb. 4.33. Das Muster der Kurven für pH = 4 entspricht dem in Abb. 4.28, allerdings verlief die Hydrolyse bei Raumtemperatur viel langsamer ab als im siedenden THF. Wieder bestätigt sich die besonders langsame Reaktion im Neutralen (pH = 7).

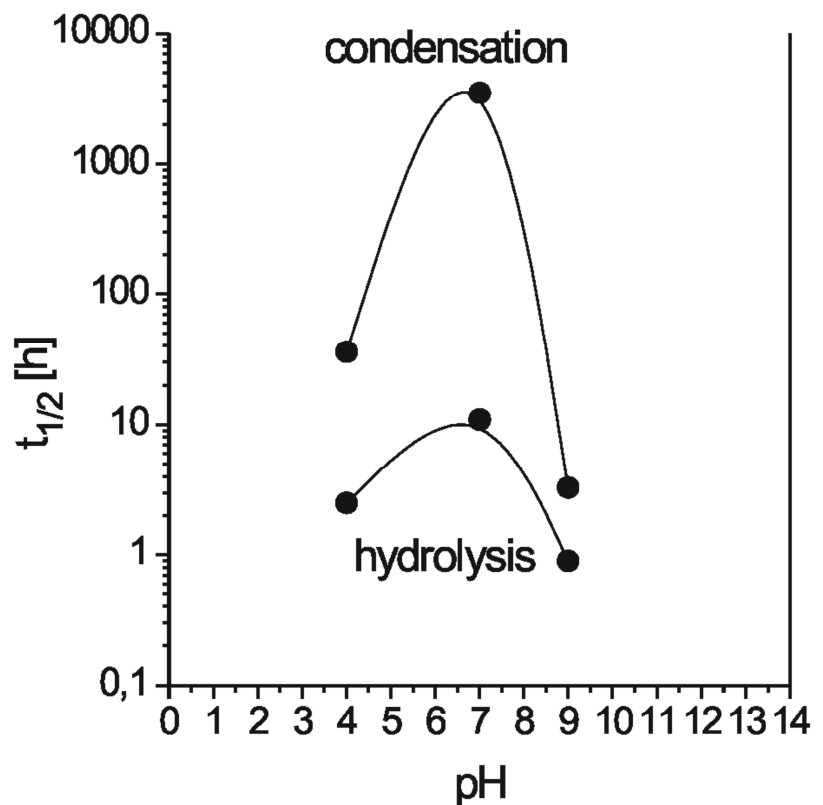
Aus Abb. 4.30-32 wurden die Zeitkurven für die Hydrolyse und die Kondensation extrahiert. Das Ergebnis wird in Abb. 4.34 präsentiert. Der Einfluss des pH-Werts ist bei Raumtemperatur noch verstärkt, weshalb die Zeitachse logarithmisch gezeichnet wurde. Zu beachten ist, dass in Abb. 4.34a für die Hydrolyse die Zeiten in Stunden, in Abb. 4.34b für die Kondensation aber in Tagen angegeben sind.

Abb. 4.34.
Ablauf der Reaktionen
bei Raumtemperatur:
(a) Hydrolyse (NMR),
(b) Kondensation (GPC)



Mit den Halbwertszeiten $t_{1/2}$ in Abb. 4.35 lässt sich das äußerst wichtige Resultat dieser Studien beim Raumtemperatur zusammenfassen: Die Hydrolyse läuft bei Raumtemperatur in Stunden, die Kondensation aber erst in Tagen bis Monaten ab.

Abb. 4.35.
Halbwertszeiten $t_{1/2}$
der Hydrolyse und
der Kondensation



Für die MPS-haltigen Latices sind die Halbwertszeiten bei pH = 7 relevant. $t_{1/2} = 9$ h für die Hydrolyse und $t_{1/2} = 5.5$ mon für die Kondensation. Der Unterschied ist dramatisch:

- Die Hydrolyse ist so schnell, dass sie vermutlich schon bei der Synthese vollständig abläuft. Das MPS im Latex sollte danach nur noch in seiner hydrolysierten SiOH-Form vorliegen.
- Die Kondensation ist dagegen so langsam, dass das MPS auch in monatelang gelagerten Latices noch überwiegend in dieser SiOH-Form und nicht in Form von kondensierten SiOSi-Brücken vorliegen sollte.

Dies entspricht dem erwünschten Idealfall.

4.4 ^{29}Si -NMR-Spektroskopie

Mit dem gleichen Gerät wie für die ^1H -NMR- wurden auch ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen, um die Kondensationszustände des Silizium zu studieren^{46,84,89-93}. Das Spektrum für MPS zeigt nur den Peak der SiOMe_3 -Gruppe (Abb. 4.36). Um verschiedene Kondensationszustände des Silizium abzubilden, wurde das MPS radikalisch unter Wasserzusatz polymerisiert, wobei die SiOMe -Funktionen teilweise kondensierten. Das Polymer lieferte das Feststoffspektrum in Abb. 4.37, in dem die Peaks aller Zustände auftreten.

Abb. 4.36.
 ^{29}Si -NMR- Spektrum
des MPS in THF

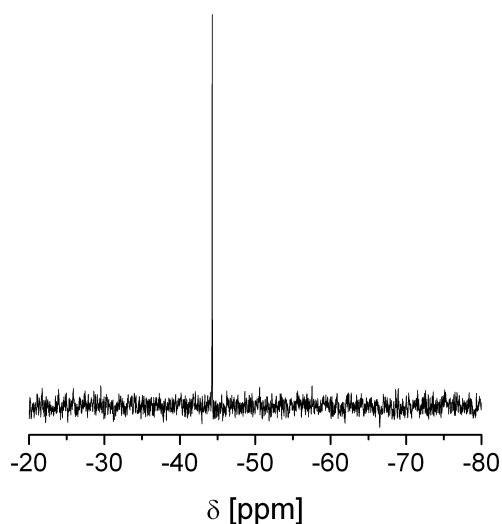
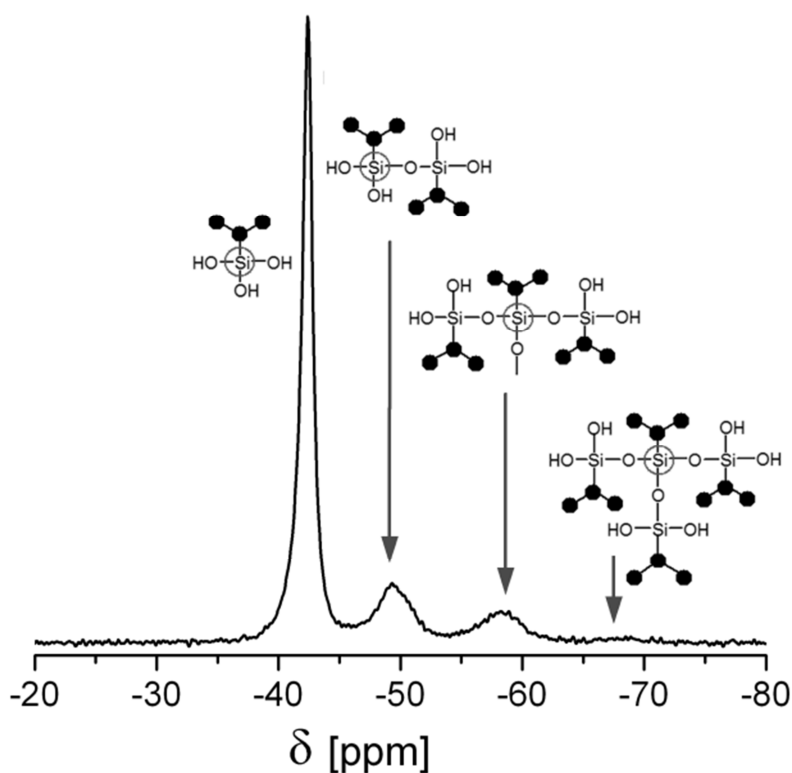
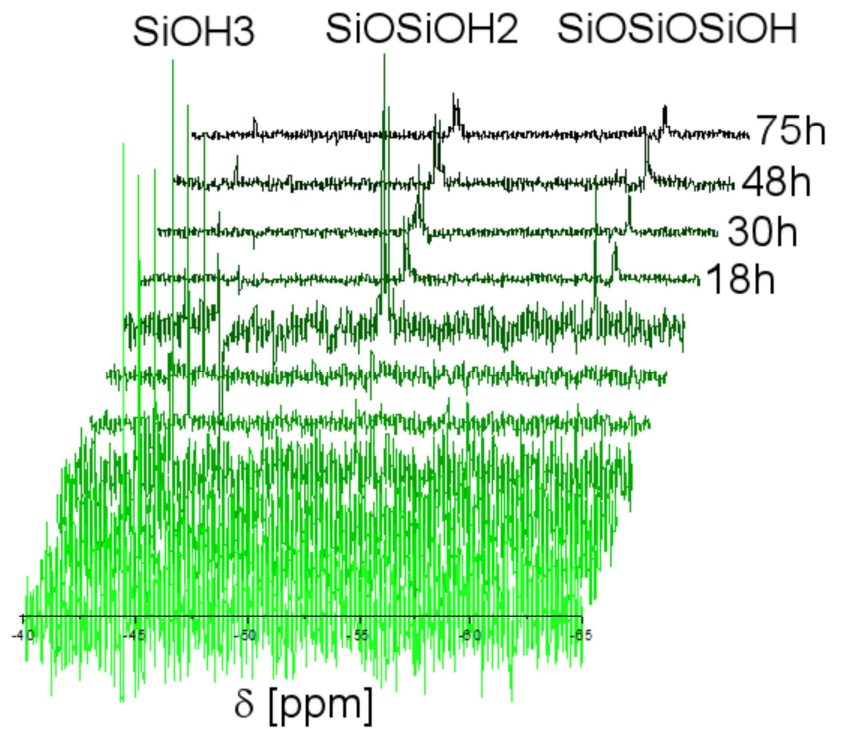


Abb. 4.37.
 ^{29}Si -NMR-
Feststoffspektrum
des MPS



Dann wurde versucht, diese Peaks auch für Modellkinetiken nutzbar zu machen. Die Kenntnis der Details der Kondensation wäre außerordentlich wertvoll gewesen und hätte die Informationen aus den GPC- und ^1H -NMR-Studien hervorragend ergänzt. Die Spektren wiesen aber auch nach langer Messzeit nur die Qualität in Abb. 4.38 auf. Ihre Messung wurde daraufhin aufgegeben.

Abb. 4.38.
Zeitreihe von
 ^{29}Si -NMR-Spektren
einer Modellkinetik



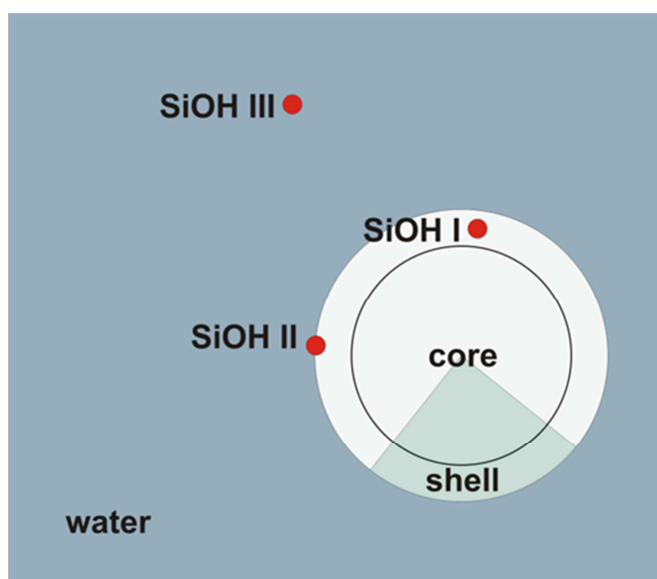
5 Filme

Zunächst wurde versucht, die Modellergebnisse des vorigen Kapitels auf die Situation in den Latices zu übertragen (Kap. 5.1). Dann wurden die Verfilmung und die Lackfilme untersucht (Kap. 5.2-5.5).

5.1 Voraussagen

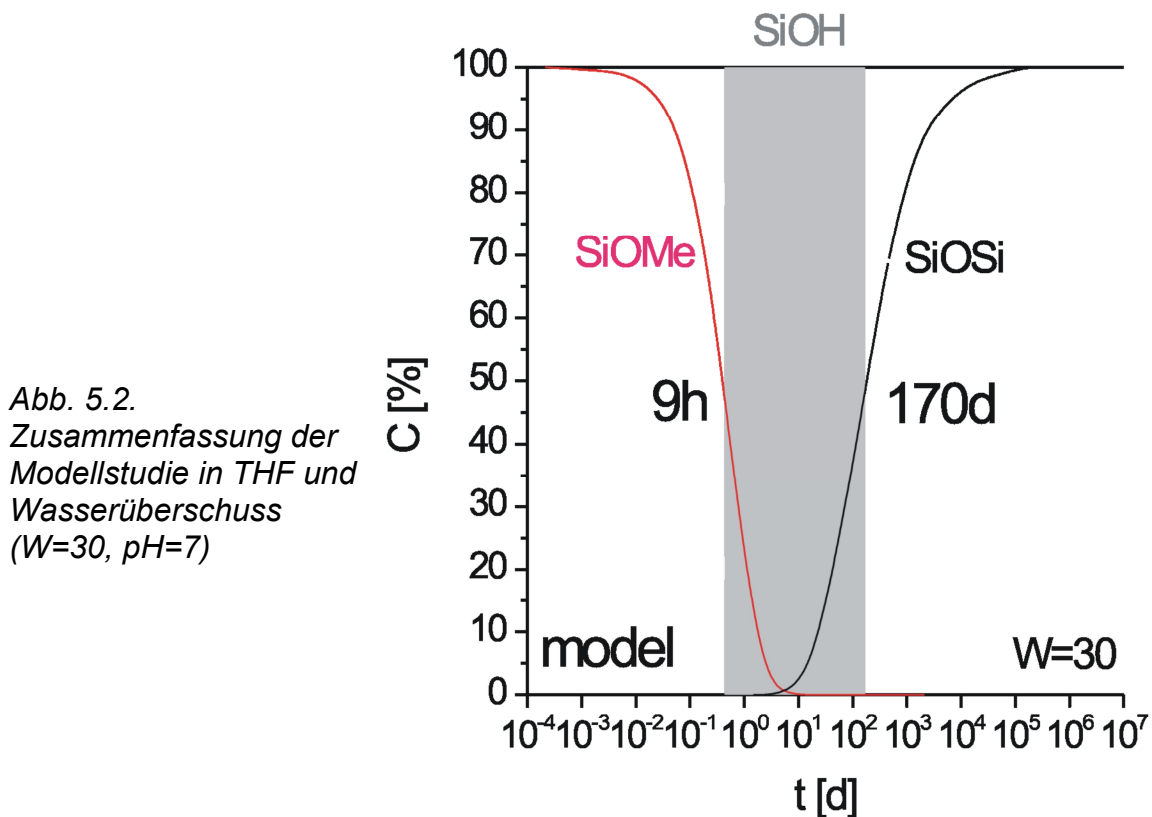
Aus Abb. 3.10 ging die Verteilung der Silanfunktionen des in den Latices hervor, die in Abb. 5.1 angedeutet ist: Diese waren entweder in die Perlenschalen eingebettet (SiOH I) oder auf deren Oberfläche aufgesetzt (SiOH II) oder frei im Wasser verteilt (SiOH III). Die Frage stellte sich, ob sich die Modellstudien in Kap. 4 dazu eigneten, die Reaktivität dieser Silanfunktionen zutreffend zu beschreiben. Immerhin wurden die Modellstudien nur in wässrigem THF durchgeführt, also nicht in einem dem Latex sehr verwandten System.

Abb. 5.1
Verteilung der Silanfunktionen
des MPS im Latex



Die Quintessenz der Modellstudien im wässrigen THF mit $W = 30$ Wasserüberschuss bei Raumtemperatur ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die Kurven für die Ester (SiOMe) und die Kondensatfunktionen (SiOSi) wurden mit Gl. 4.1 berechnet, angepasst an die Messkurven in Abb. 4.34. Im grauen Bereich ist die Hydrolyse weitgehend abgeschlossen, die Kondensation aber noch unerheblich. In diesem ent-

scheidenden Zeitfenster herrschen somit im Latex die SiOH-Funktionen vor, die für die Kondensation im Lackfilm gebraucht werden. Der Bereich, beginnend bei 9 h und endend bei 170 d, ist enorm breit.



In Abb. 5.3 wurden die gleich berechneten Kurven der Situation in Abb. 5.1 angepasst. Für die Silanfunktionen der Typen I und II, die im direkten Kontakt mit dem Wasser befinden, kann man einen sehr hohen Wasserüberschuss von $W = 300$ ansetzen, für die eingebetteten Funktionen des Typs I dagegen $W = 1$, entsprechend der Wasseraufnahme der Perlenschale von 0.5-1 Gew%. Die SiOMe-Kurven reagieren auf den Wassergehalt, die SiOSi-Kurven aber nicht.

Der graue Bereich der SiOH-Funktionen ist in beiden Fällen breit. Man darf annehmen, dass die Funktionen auf den Perlen (II) und im Wasser (III) sofort hydrolysiert werden, schon bei der Synthese des Latex. Die eingebetteten Funktionen (I) werden langsamer hydrolysiert, erst ungefähr in zwei Wochen.

Daraus war abzuleiten, dass Latices, die mindestens zwei Wochen und höchstens ein halbes Jahr gelagert waren, bevor sie verfilmt wurden, die MPS-Funktionen überwiegend in der reaktiven SiOH-Form enthielten.

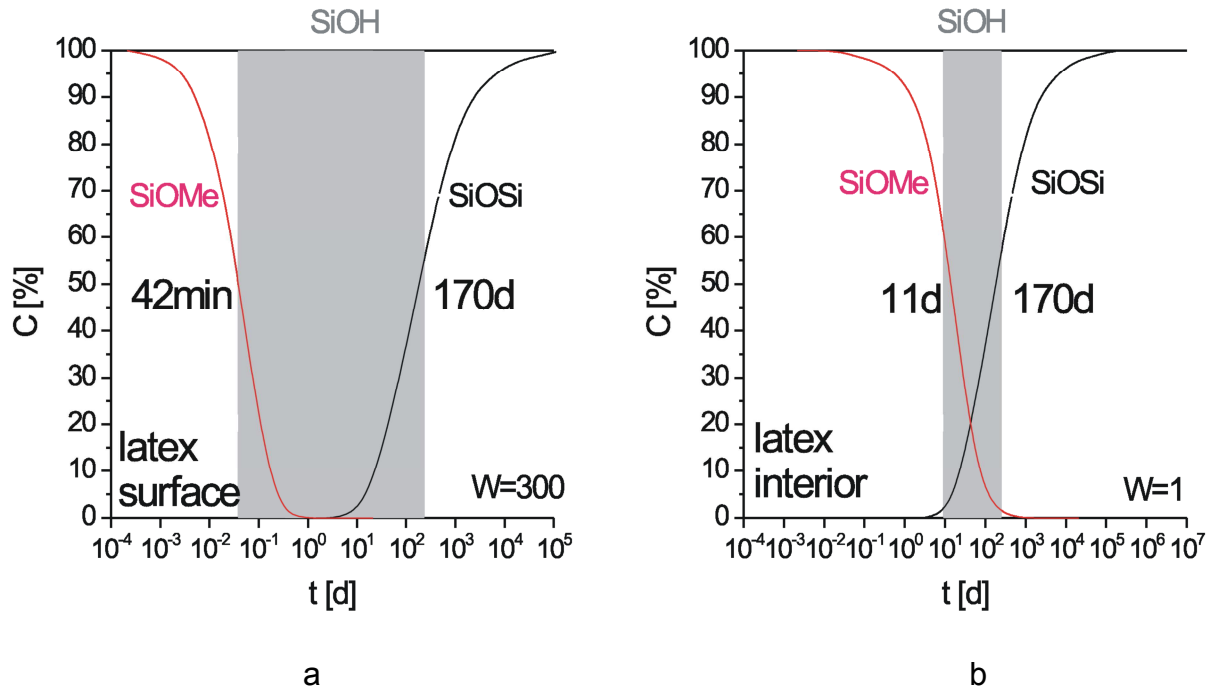
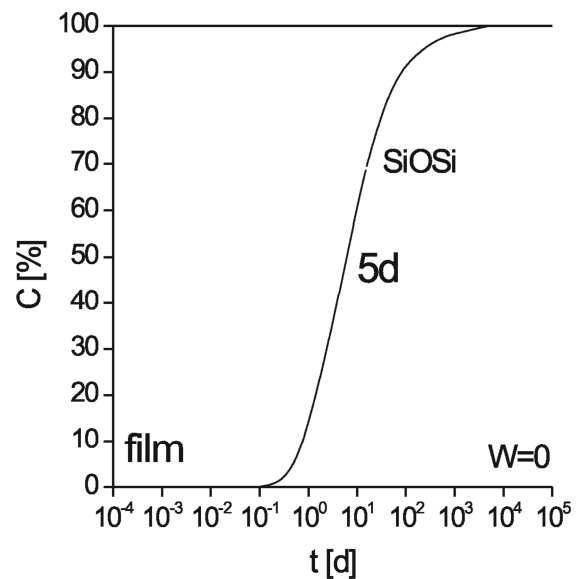


Abb. 5.3. Simulation der Hydrolyse und Kondensation im Latex für
(a) Typ SiOH I, SiOH II, (b) Typ SiOH III

Auch die Situation im trockenen Lack nach dem Verfilmen wurde simuliert. Für die Berechnung der Kondensation im trockenen Film wurden nur die letzte Gleichung der Gl. 4.1 benötigt. Das Ergebnis ist in Abb. 5.4 dargestellt: Der Film härtet in 1-2 w durch, also recht schnell.

Abb. 5.4.
Simulation der Kondensation im
trockenen Film



5.2 Verfilmen

Aus Latices mit MPS-Gehalten von 10-40 Gew% in der Außenschale wurden Filme präpariert, deren Transparenz, Ebenmäßigkeit und Morphologien charakterisiert wurden. Die Lagerzeiten der Latices und der Filme wurden variiert, teilweise bis zu Monaten. In der Praxis werden die Dispersionen von Wasserlacken vor dem Einsatz oft monatelang gelagert, und die Lackschichten härten ebenfalls oft erst in Wochen und Monaten gänzlich durch.

Wunschgemäßes Verfilmen wurde schon in Abb. 2.12 skizziert. Die im Latex dispergierten Polymerperlen, besetzt mit SiOH-Funktionen, müssen sich beim Trocknen aneinander lagern, wobei sie sich so deformieren müssen, dass ein Film mit einer zwickelfreien Polygonstruktur entsteht. In dieser Struktur müssen die SiOH-Funktionen dann interpartikulär vernetzen, wobei sich das gewünschte, aufhärtende Schalennetzwerk aufbaut. Dieser Ablauf setzte folgendes voraus:

- Der Latex muss beim Verfilmen stabil sein, er darf also nicht vorher schon koaguliert haben. Koagulation wurde tatsächlich nie beobachtet, auch nicht nach zweijähriger Lagerzeit. Man darf somit annehmen, dass in den Latices kaum interpartikuläre Vernetzung stattfand.
- Die Polymerperlen müssen sich aneinander schmiegen, ihre Schalen müssen also weich genug sein. Interne Vernetzung nach Abb. 2.11 hätte die Schalen so aufhärten können, dass das Trocknen zu einem Pulver statt eines Films führt. Tatsächlich verfilmten aber alle Latices auch nach langer Lagerung. Vernetzung ihrer Schalen spielte somit kaum eine Rolle.
- Die SiOH-Funktionen auf den Perlen müssen im Film zügig ausreichend vernetzen. Dies trat tatsächlich ein.

Die beiden ersten Punkte konnten nach Kap. 5.1.4 vorausgesagt werden. Der dritte Punkt war kritischer. Die Voraussage der Abb. 5.4, dass sich die Kondensation im Film plötzlich aktiviert, war unsicher. Dieser Punkt wurde deshalb besonders beachtet.

Erst wurden nur Einzeltropfen der Latices getrocknet, direkt auf den TEM-Netzchen. Beim Trocknen entstanden Monoschichten. Wie die nach zwei Wochen aufgenommenen Bilder in Abb. 5.5 beweisen, waren die MPS-Schalen gut erkennbar und somit kondensiert. Die Übersichtsaufnahme zeigt zudem, dass sich zwischen die Perlen Kondensate freier MPS-Moleküle des Typs III eingelagert hatten, vor allem bei Latices mit hohen MPS-Gehalten.

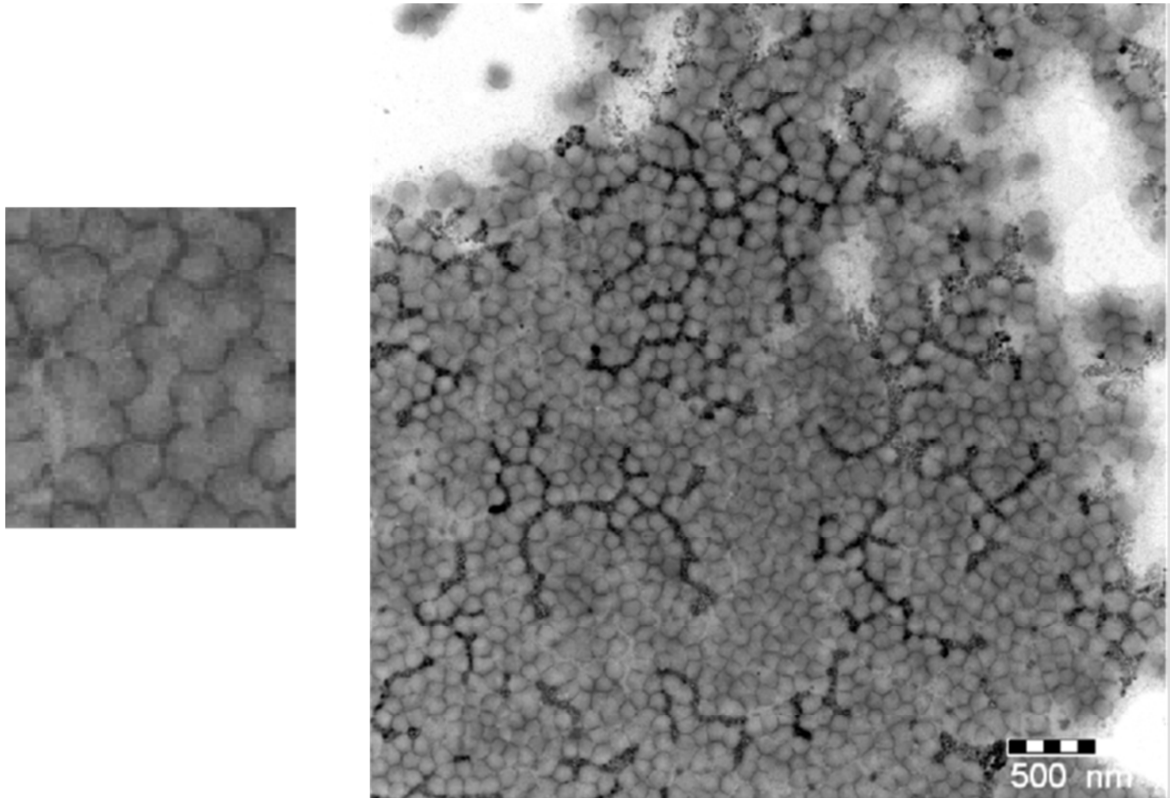
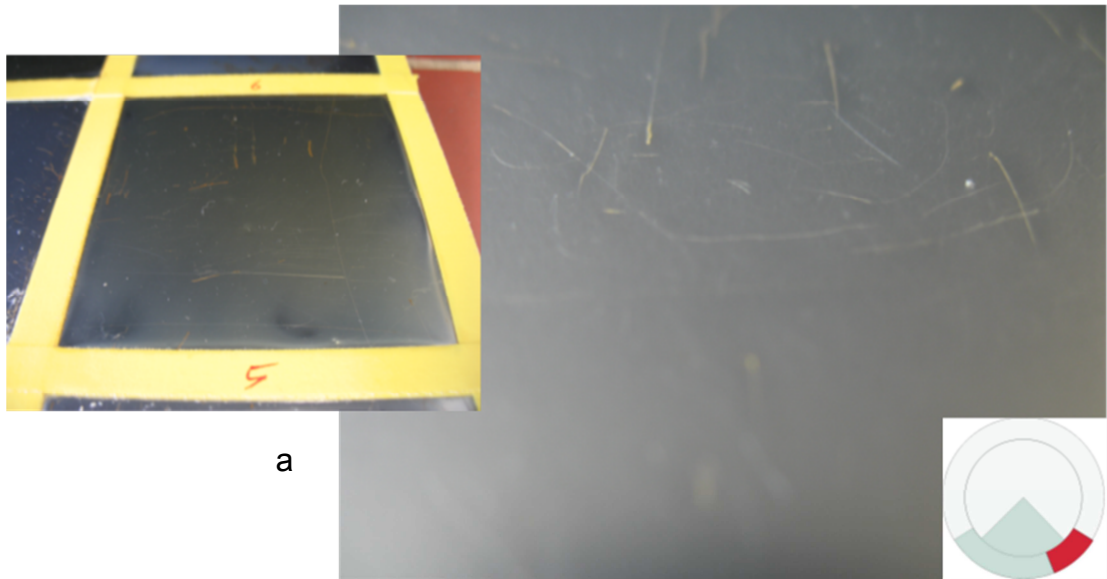


Abb. 5.5. TEM-Aufnahmen eines getrockneten Latex

Dann wurden Filme aus Latices aus ungefähr 150 nm großen Perlen gegossen, die standardmäßig zwei Wochen gelagert waren. Sie wurden auf Metallplatten gegossen, um ihre Ebenmäßigkeit zu beurteilen und, weil sie vom Metall so gut abgezogen werden konnten, dass ihr Zugdehnungsverhalten geprüft werden konnte (Kap. 6). Filme aus Polymerperlen mit MPS-Gehalten ≤ 40 Gew% verfilmten immer wunschgemäß (Abb. 5.6a). Filme mit mehr MPS zersprangen aber (Abb. 5.6b).



a

Abb. 5.6.
Lackfilme
auf Metallplatten
mit (a) 10,
(b) 40 Gew% MPS



b

Um die Transparenz zu prüfen, wurden die Filme auch auf Glasplatten gegossen (Abb. 5.7). Latices mit MPS-Gehalten ≤ 60 Gew% lieferten transparente Filme. Bei ≤ 30 Gew% MPS fielen sie glatt an (Abb. 5.7a), darüber mit Verlaufspuren (Abb. 5.7b).